

Univerzita Karlova v Praze
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové
Katedra farmaceutické chemie a kontroly léčiv

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Stacionární fáze na bázi iontových kapalin v
plynové chromatografii**

The ionic liquids as the stationary phases in gas
chromatography

Vedoucí diplomové práce: doc. PharmDr. Radim Kučera, Ph.D.

Hradec Králové, 2016

Jiří Tichý

„Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem, které jsem vypracoval samostatně. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány. Práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.“

Datum:

Podpis:

Na tomto místě bych rád poděkoval panu doc. PharmDr. Radimu Kučerovi, Ph.D. za odborné vedení této diplomové práce a cenné rady a připomínky, které mi poskytl. Tato práce vznikla za podpory projektu – SVV 260 291.

ABSTRAKT

Univerzita Karlova v Praze

Farmaceutická fakulta v Hradci Králové

Katedra farmaceutické chemie a kontroly léčiv

Student: Jiří Tichý

Školitel: doc. PharmDr. Radim Kučera, Ph.D.

Název diplomové práce: Stacionární fáze na bázi iontových kapalin v plynové chromatografii

Cílem této práce je zhodnocení iontových kapalin jakožto stacionárních fází v plynové chromatografii na základě prostudování dostupných informací. V plynové chromatografii jsou nejvíce komerčně používány di a trikationické fosfoniové a dikationické imidazoliové iontové kapaliny s bis(trifluormethylsulfonyl) imidovým kationtem (NTf_2^-). Zavedením polyethylenglykolového spojovacího řetězce do dikationických iontových kapalin dochází k nárůstu jejich tepelné stability a selektivity. Extrémně polární trigonální trikationické iontové kapaliny jsou vhodné k separaci velmi polárních sloučenin. Nadějná je též polymerace iontových kapalin pro zvýšení maximálních teplot, při kterých jsou v plynové chromatografii použitelné.

Dále se tato práce zabývá srovnáním komerčně dostupných iontových kapalin s konvenčními polysiloxanovými a polyethylenglykolovými stacionárními fázemi při separaci různých analytů. Stacionární fáze na bázi iontových kapalin v plynové chromatografii mají při separaci konkrétních analytů menší krvácivost kolony (např. methylestery mastných kyselin, benzothiazoly, benzotriazoly), lepší separační selektivitu (např. methylestery mastných kyselin, polychlorované dibenzo-p dioxiny a dibenzofurany, estery a ethery, nitrosaminy, alkylfosfáty, pižmo) s nižším počtem koelucí (např. polycyklické aromatické uhlovodíky, methylestery mastných kyselin, haloanisoly, chlorbenzeny) a symetričtější píky na chromatogramech (např. kofeinové metabolity, benzothiazoly, benzotriazoly). V konkrétních případech jsou schopny separovat analyty rychleji oproti konvenčním fázím (např. terpeny a plasticizéry).

ABSTRACT

Charles University in Prague

Faculty of Pharmacy in Hradec Králové

Department of Pharmaceutical Chemistry and Drug Control

Student: Jiří Tichý

Supervisor: doc. PharmDr. Radim Kučera, Ph.D.

Title of diploma thesis: The ionic liquids as the stationary phases in gas chromatography

The thesis aims to evaluate ionic liquids as stationary phases in gas chromatography on the basis of available information. Di- and tricationic phosphonium liquids as well as dicationic imidazolium-based ionic liquids with bis(trifluoromethylsulfonyl)imide cation (NTf_2^-) are used commercially in gas chromatography. With the introduction of polyethylene glycol connecting chain into dicationic ionic liquids their thermal stability and selectivity increases. Extremely polar trigonal tricationic ionic liquids are suitable for separation of very polar compounds. The polymerisation of ionic liquids in order to increase their maximum temperatures, within which they are usable in gas chromatography, seems promising.

Furthermore, the thesis compares commercially available ionic liquids with conventional polysiloxanes and polyethyleneglycol stationary phases in the course of separation of various analytes. The stationary phases on the basis of ionic liquids in gas chromatography have lower column bleeding during the separation of specific analytes (*e.g.* methyl esters of fatty acids, benzothiazoles, benzotriazoles), better separation selectivity (*e.g.* methyl esters of fatty acids, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, esters and ethers, nitrosamines, alkyl phosphates, musk) with lower number of coelutions (*e.g.* polycyclic aromatic hydrocarbons, methyl esters of fatty acids, haloanisoles, chlorobenzenes) and more symmetric peaks on chromatograms (*e.g.* caffeine metabolites, benzothiazoles, benzotriazoles). In specific cases, they are able to separate analytes faster than conventional phases (*e.g.* terpenes and plasticizers).

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	8
ÚVOD A CÍL.....	9
1 ÚVOD DO PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE	10
1.1 Obecný úvod	10
1.2 Princip metody	10
1.3 Stručný popis plynového chromatografu	11
1.4 Způsoby vyvíjení v plynové chromatografii.....	14
1.5 Retenční charakteristiky	16
1.6 Vliv distribuční konstanty na separační chování	16
2 IONTOVÉ KAPALINY	18
2.1 Úvod.....	18
2.2 Historický vývoj	19
2.3 Příprava iontových kapalin	19
2.4 Využití iontových kapalin.....	20
2.5 Toxicita iontových kapalin	22
3 IONTOVÉ KAPALINY JAKO STACIONÁRNÍ FÁZE V PLYNOVÉ CHROMATOGRAFII	23
3.1 Úvod.....	23
3.2 Historický vývoj iontových kapalin v GC	23
3.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin používaných v GC.....	24
3.3.1 Povrchové napětí a schopnost smáčení.....	24
3.3.2 Viskozita	25
3.3.3 Tepelná stabilita.....	26
3.3.4 Teplota tání	26
3.3.5 Tenze par.....	27
3.4 Vliv nečistot v iontových kapalinách na tepelnou stabilitu a separační selektivitu.....	27
3.5 Retenční mechanismy uplatňující se u stacionárních fází na bázi iontových kapalin.....	27
3.6 Typy iontových kapalin dle struktury	29
3.6.1 Amoniové iontové kapaliny	29

3.6.2	Imidazoliové, pyridiniové a pyrrolidiniové iontové kapaliny	30
3.6.3	Fosfoniové iontové kapaliny	32
3.6.4	Dikationické a multikationické iontové kapaliny	33
3.6.5	Iontové kapaliny se specifickým využitím	35
3.6.6	Polymerní iontové kapaliny	35
3.6.7	Chirální iontové kapaliny	36
3.6.8	Směsi iontových kapalin	37
3.7	Srovnání komerčně dostupných iontových kapalin a běžně používaných stacionárních fází v GC analýze	37
3.7.1	Alkylované polycyklické aromatické uhlovodíky a alkylované polycyklické aromatické heterocykly obsahující síru	40
3.7.2	Methylestery mastných kyselin	42
3.7.3	Estery a ethery	50
3.7.4	Polychlorované a polybromované bifenyly, pesticidy obsahující organický chlor	50
3.7.5	Nitrosaminy	50
3.7.6	Kofeinové metabolity	51
3.7.7	Haloanisoly z vína	51
3.7.8	Benzothiazoly a benzotriazoly	52
3.7.9	Alkylfosfáty z ropných produktů	52
3.7.10	Polychlorované dibenzo-p dioxiny a dibenzofurany	53
3.7.11	Chlorbenzeny z půdy	53
3.7.12	Látky z esenciálních olejů	53
3.7.13	Látky z esenciálních olejů včetně alergenů a pesticidů	54
3.7.14	Plasticizéry a syntetické pižmo	55
3.8	Komprehenzivní chromatografie	58
3.9	Srovnání komerčně dostupných iontových kapalin a běžně používaných stacionárních fází v GCxGC analýze	58
3.9.1	Polycyklické aromatické uhlovodíky	58
3.9.2	Izomery kyseliny oktadecenové	59
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A ZDROJŮ	64

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
C ₉ (vim)-NTf ₂	1,9-(3-vinylimidazolium)nonan bis(trifluormethylsulfonyl)imidát
C ₉ (vim) ₂ -NTf ₂	1,9-bis(3-vinylimidazolium)nonan bis(trifluormethylsulfonyl)-imidát
c _m	Koncentrace složky v mobilní fázi
CPS	Kyanopropylsiloxanová stacionární fáze
c _s	Koncentrace složky ve stacionární fázi
FAMEs	Methylestery mastných kyselin (Fatty acid methyl esters)
GC	Plynová chromatografie (Gas chromatography)
GCxGC	Komprehenzivní dvourozměrná plynová chromatografie
GLC	Rozdělovací plynová chromatografie
GSC	Adsorpční plynová chromatografie
IL	Iontové kapaliny (Ionic liquids)
K _D	Distribuční konstanta
MK	Mastné kyseliny
MS	Hmotnostní spektrometrie (Mass spectrometry)
NMR	Nukleární magnetická rezonance (Nuclear magnetic resonance)
NTf ₂ ⁻	Bis(trifluormethylsulfonyl)imidát
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PASH	Polycyklické aromatické heterocykly obsahujících síru
PCB	Polychlorované bifenily
PCDD/Fs	Polychlorované dibenzo-p dioxiny a dibenzofurany
PEG	Polyethylenglykol
PLOT	Porous layer open tubular column
RTILs	Iontové kapaliny tající při pokojové teplotě (Room temperature ionic liquids)
SCOT	Support coated open tubular column
SP	Stacionární fáze (Stationary phase)
TCPE	1,2,3-tris[2-kyanoethoxy]propanová stacionární fáze
TSILs	Iontové kapaliny se specifickým využitím (Task specific ionic liquids)
t _M	Mrtvý retenční čas
t _R	Retenční čas
t' _R	Redukovaný retenční čas
WCOT	Wall coated open tubular column

ÚVOD A CÍL

Iontové kapaliny (IL) jsou organické soli, které jsou sestaveny z organického kationtu a organického nebo anorganického aniontu. Vyznačují se teplotou tání nižší než 100°C. Tyto sloučeniny našly uplatnění ve strojírenství, elektrotechnice, organické a analytické chemii, v ochraně životního prostředí a v řadě dalších odvětví.

V plynové chromatografii, ať už jedno nebo multidimenzionální, našly iontové kapaliny své využití jako stacionární fáze (SP). Je to dáno jejich vhodnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi a schopností efektivní separace analytů. Výhodný je i jejich „dual nature“ charakter, kdy IL disponují vlastnostmi jak polárních tak nepolárních sloučenin. Druhou velkou výhodou je možnost si IL sestavit na míru dle zvolených požadavků. Při separaci níže zmíněných analytů mají IL lepší selektivitu, kratší eluční časy a nižší krvácení kolony než konvenční polyethylenglykolové a polysiloxanové SP. V multidimenzionální chromatografii se mohou stacionární fáze na bázi IL s konvenčními SP vhodně doplňovat. Iontové kapaliny se též uplatňují v enantioselektivní analýze.

Cílem této práce je zhodnocení stacionárních fází na bázi iontových kapalin v plynové chromatografii na základě prostudování odborných informací. Druhým cílem bylo srovnání komerčně dostupných iontových kapalin s konvenčními polysiloxanovými a polyethylenglykolovými SP při separaci různých analytů.

1 ÚVOD DO PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE

1.1 Obecný úvod

Plynová chromatografie (GC) je pro svou jednoduchost, vysokou citlivost a dobré separační vlastnosti hojně používanou analytickou metodou. Slouží k rychlé identifikaci látek, kontrole jejich čistoty a stanovení obsahu různých směsí. Je vhodná především k analýze plynů a těkavých látek, které lze zahřátím převést do plynného skupenství, aniž by došlo k jejich rozkladu. U látek, které jsou málo těkavé, se před samotnou plynovou chromatografií využívá tzv. derivatizace, kdy vznikají těkavé deriváty (např. převedení karboxylových kyselin na těkavé estery). Tato analytická metoda nachází velmi široké uplatnění v mnoha oblastech lidské činnosti jako je péče o životní prostředí, v chemickém a farmaceutickém průmyslu, v potravinářství, zdravotnictví, elektroprůmyslu a mnoha dalších [1-3].

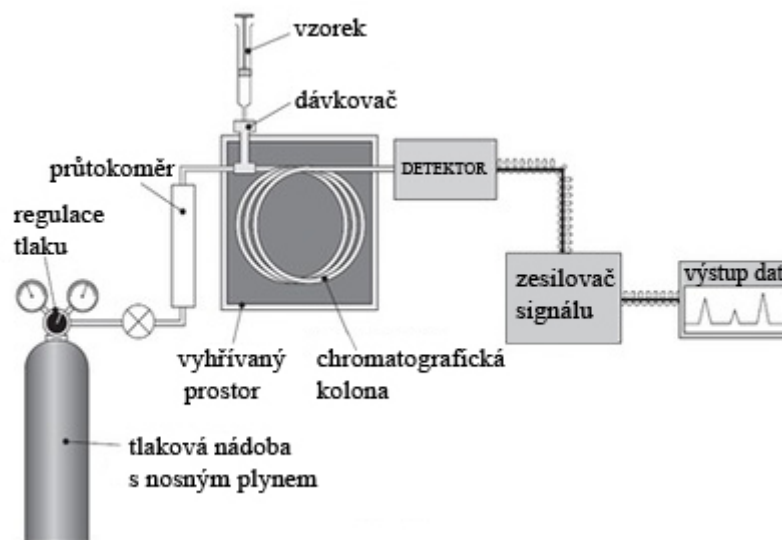
1.2 Princip metody

Nejprve se vzorek vpraví do vyhřívaného prostoru dávkovače. Jestliže se jedná o vzorek v kapalném nebo pevném skupenství, dochází v tomto prostoru k jeho okamžité přeměně na plyn. Dále je vzorek hnán pomocí nosného inertního plynu (dusík, helium, argon) do chromatografické kolony umístěné v termostatu. V koloně dochází k separaci jednotlivých složek na základě jejich interakcí se stacionární fází. Látky zadržované slaběji jsou eluovány z kolony nejdříve a mají tudíž nejkratší eluční časy. Naopak látky zadržované silněji vystupují z kolony později. Jednotlivé složky opouštějící kolonu jsou zaznamenány detektorem. Pro identifikaci složek se provádí porovnání retenčních dat standardu a identifikované látky. V kvantitativní analýze se vyhodnocují plochy píků a ty se následně porovnávají se standardem [1,4].

Díky nutnosti přeměny analytu na plyn je možno separovat pouze takové látky, které mají dostatečný tlak syté páry, jsou teplotně stálé a mají relativní molekulovou hmotnost nižší než 1000. Obecně můžeme říci, že GC je vhodná k separaci plynů, většiny nedisociovatelných kapalin a pevných organických molekul a řady organokovových látek. Není vhodná pro separaci makromolekul a organických a anorganických solí [4].

1.3 Stručný popis plynového chromatografu

Schematické znázornění plynového chromatografu je zobrazeno na (Obr. 1.)



Obr. 1. Schéma plynového chromatografu [5].

Tlaková láhev s nosným plynem: obsahuje vhodný plyn (dusík, helium, argon nebo vodík), jehož úkolem je unášet vzorek kolonou. Při volbě plynu hraje úlohu nereaktivnost, cena, nízká toxicita a bezpečnost při práci. Například vodík i přes svou nízkou cenu má negativní vlastnosti jako je hořlavost a explozivita, případně schopnost hydrogenace některých sloučenin. Výběr nosného plynu je též často určován typem kolony a detektoru. Plyn se před vstupem do kolony čistí (zejména od reaktivního kyslíku), suší a reguluje se u něj průtok a tlak [1,4].

Dávkoř: zajišťuje rychlé odpaření vzorku a jeho vpravení do proudu nosného plynu. Důležitá je dobrá reprodukovatelnost dávkování vzorku. Běžně se roztoky dávkují injekčními mikrostříkačkami, kterými se propíchne pryžové septum a vzorek se stříkne do vyhřátého prostoru dávkoře odkud je dále ve formě plynu odnášen mobilní fází do kolony [1,4].

Nejčastěji jsou používány čtyři základní typy dávkovacích systémů na GC kolonu. Prvním typem je nástřik pomocí děliče toku (Split injection). Injektovaný vzorek je odpařen v proudu nosného plynu, ale na kolonu se dostane jen jeho vybraná část, která je od zbytku vzorku oddělena děličem toku. Tento typ nástřiku je nejpoužívanější u kapilárních kolon [3,4,6].

Druhou metodou je nástřik bez děliče toku (Splitless injection). U tohoto typu nástřiku se na kolonu dostane celý objem vzorku. Vzorek se pomalu vpravuje do odpařovací trubice a nechá se přibližně minutu odpařovat. Je používáno rozpouštědlo s vyšší teplotou varu (např. oktan), které kondenzuje a vytváří kapalný film v hlavě kolony. Zde dochází k zachycení analytů. Poté je hlava kolony propláchnuta a dochází k nárůstu teploty. Rozpouštědlo s analyty se mění na plyn a separace může začít. Tato metoda je nejčastěji používána pro zředěné a relativně čisté vzorky [3,4,6].

Třetí metodou je nástřik přímo na kolonu (On column). Vzorek je zde nadávkován přímo na kolonu pomocí mikrostřikačky s kapilárou. Horní část kolony je zahřívána o 10 - 30°C méně, než je teplota varu rozpouštědla. Vzorek je rychle nastříknut a tvoří kapalný film na stěně kolony. Po 30 - 60s se teplota kolony prudce zvyšuje, aby došlo k odpaření vzorku. Tato metoda je používána především pro náplňové kolony s větším průměrem [3,4,6].

Čtvrtou metodou je nástřik s programovatelnou teplotou odpařování. U této metody nástřiku dochází k průběžným změnám teplot injektoru. Teplota injektoru je nejprve udržována blízko teploty varu rozpouštědla a po vpravení vzorku je teplota rychle zvýšena. Takto jsou nejprve analyty na hlavě kolony zkoncentrovány a následně při rychlém zvýšení teploty se odpařují a jsou hnány nosným plynem na kolonu [3,4,6].

Chromatografická kolona: je část chromatografu, kde je umístěna SP. Probíhá zde separace jednotlivých složek. Existují dva základní typy kolon, a to náplňová a kapilární. Náplňová je trubice naplněná sorbenty nebo nosiči pokrytými kapalnou stacionární fází. Je zhotovena z nerezové oceli nebo skla obvykle o vnitřním průměru 2-3 mm a délce 1-3 m. Má vyšší kapacitu než kolona kapilární. Jako příklady náplní pro adsorbční chromatografii jsou silikagel a oxid hlinitý. Nosičem kapalné fáze pro rozdělovací chromatografii bývá např. oxid křemičitý. Nosiče jsou připraveny tak, aby se při separaci neuplatňovaly jejich adsorpční vlastnosti. Moderní mikronáplňové kolony s malým průměrem a velmi malými částicemi náplně dosahují při stejné délce vyšší účinnosti separace [1,4].

Druhým typem je kolona kapilární, jejíž vnitřní povrch je smočen zakotvenou stacionární fází. Bývá obvykle vyrobena z taveného křemene. Vnitřní průměr kolon je 0,1-0,53 mm při délce 15-60 m, avšak pro většinu aplikací postačuje délka kapiláry 30 m. Obecně platí, že se při zmenšování průměru kolony také snižuje retenční čas. Tloušťka filmu SP se pohybuje od 0,25 μm do 5 μm . Obecně platí, že roste-li vnitřní průměr a tloušťka zakotvené SP, účinnost separace se snižuje. Kapiláry se obalují

polyimidovou vrstvou, která dodává křehkému materiálu kolony pružnost a chrání ho před zlomením. Též se používá vrstva hliníková, která je termicky stabilní až do 425°C. Obecně ale maximální teplotu kolony určuje stabilita stacionární fáze a analytů. Podle uložení mobilní fáze rozlišujeme tři typy kapilárních kolon:

PLOT (Porous Layer Open Tubular) je kolona, která má na vnitřní stěně nanesenou tenkou vrstvičku pórovitého materiálu jako sorbentu. PLOT kolony s molekulovými sítí jsou používány pro separaci velmi těkavých analytů a permanentních plynů. SCOT (Support Coated Open Tubular) je kolona, kde jsou kapalný polymer nebo iontová kapalina zakotveny na pevném nosiči, který je potažen na stěnách kapiláry. WCOT (Wall Coated Open Tubular) je typ kolony, kde kapalná stacionární fáze tvoří tenký film na vnitřní stěně kapiláry. Tyto kolony jsou vyráběny s úzkým průměrem, aby byl zajištěn dostatečný styk fáze mobilní s fází stacionární. Má tudíž obecně nižší kapacitu než předešlé dvě kolony PLOT a SCOT. V současné době ale patří z těchto tří typů k nejpoužívanějším [1,3,4].

Separované látky by se měly ve stacionární fázi dobře rozpouštět. SP využívané v GC by měly mít tepelnou stálost a velmi malou těkavost. Dalším požadavkem na tyto SP je, aby pevně ulpívaly na nosiči a tím se zabránilo jejich vymývání z kolony. Řešením tohoto problému bývá chemické zasítování stacionární kapaliny a případné navázání kovalentní vazbou na nosič [4].

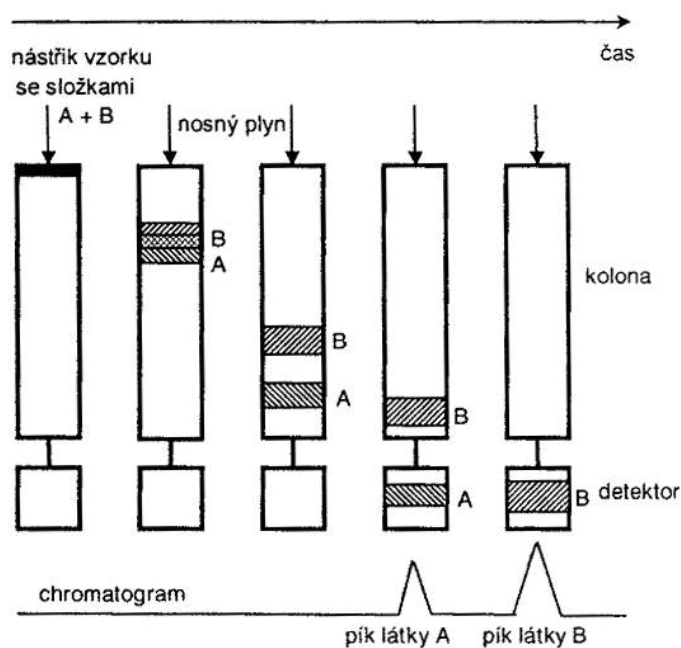
Dle vlastností a polaritý vzorku vybíráme vhodnou stacionární fázi. Pro nejběžnější analýzy směsí alkanů se používají nepolární kapilární kolony. K separaci polárních molekul obsahujících ve své uhlíkové struktuře jeden nebo více atomů Cl, Br, F, N, O, P, S (alkoholy, aminy, karboxylové kyseliny, estery, ethery, ketony, polychlorované bifenyly, thioly) a polarizovatelné molekuly obsahující ve své molekule mezi uhlíky jednu nebo více násobných vazeb (alkeny, areny), použijeme středně polární kolony. Z běžných stacionárních fází je vysoce polární např. polyethylenglykol, středně polární např. dinonylfthalát a nepolární např. methylsilikonový olej [1,4].

Detektory v plynové chromatografii: nosný plyn protéká detektorem a ten reaguje na přítomnost unášeného analytu. Detektor vyšle signál, jenž je zaznamenáván v závislosti na čase. Po srovnání se standardem takto získáme informace o kvalitativním a kvantitativním zastoupení jednotlivých analytů. Vlastností detektoru by měla být dostatečná citlivost a jeho odezva by měla být lineární funkcí obsahu analytu. Dalším důležitým požadavkem na detektor je jeho vysoká selektivita pro jednotlivé analyty.

Mezi nejpoužívanější detektory patří plamenový ionizační, hmotnostní, detektor elektronového záchyty a tepelně-vodivostní detektor [1,2,4].

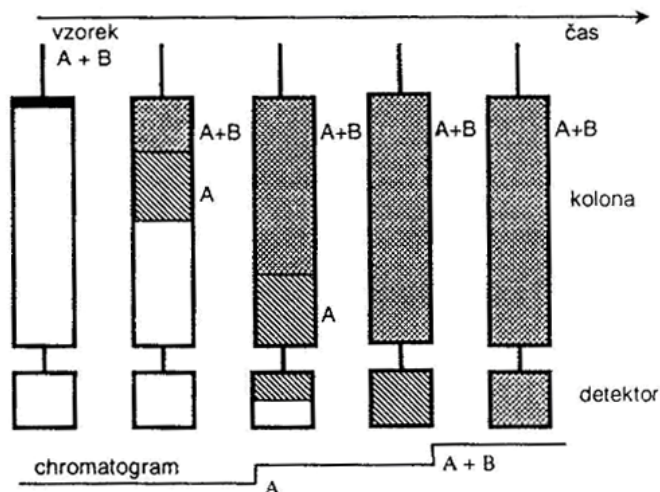
1.4 Způsoby vyvíjení v plynové chromatografii

Transport analyzované směsi kolonou se může uskutečňovat několika postupy. K nejběžněji používaným patří eluční metoda (Obr. 2.). Ta funguje na principu vymývání jednorázově dávkovaného vzorku nosným plynem. Z kolony vychází nejprve ta složka, která je zachycována na stacionární fázi nejméně. Čas, který složka potřebuje na průchod kolonou, je za daných experimentálních podmínek charakteristický a tudíž může sloužit k její identifikaci. Výstupem měření je chromatogram, který se skládá ze série elučních křivek, neboli píků. Podle ploch píků můžeme po srovnání se standardem určit kvantitativní zastoupení jednotlivých složek. Mobilní fázi při eluční metodě nazýváme eluentem, a to, co z kolony vychází, eluátem [4].



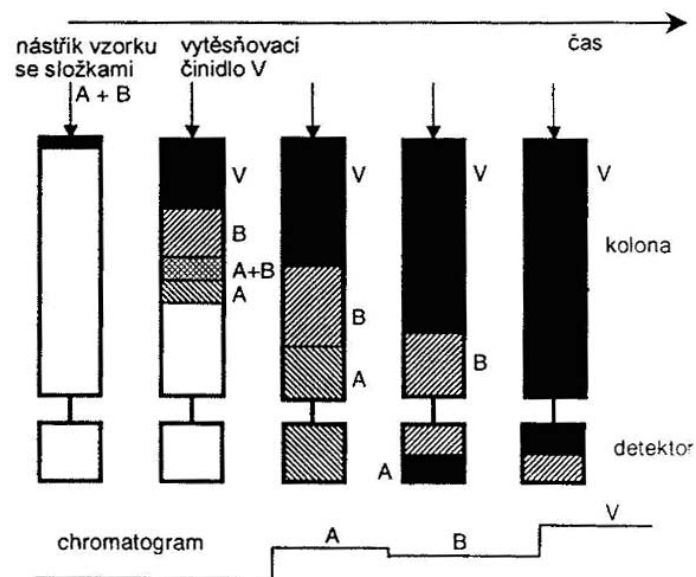
Obr. 2. Eluční metoda [4].

Druhou technikou měření je metoda frontální (Obr. 3). Funguje na principu kontinuálního přivádění vzorku do kolony. Z kolony postupně vycházejí složky od nejméně zachycovaných až po ty nejvíce sorbované. Nakonec z kolony vychází směs vzorku a mobilní fáze o původním složení. Tato metoda nachází největší uplatnění při studiu sorpčních procesů [4].



Obr. 3. Frontální metoda [4].

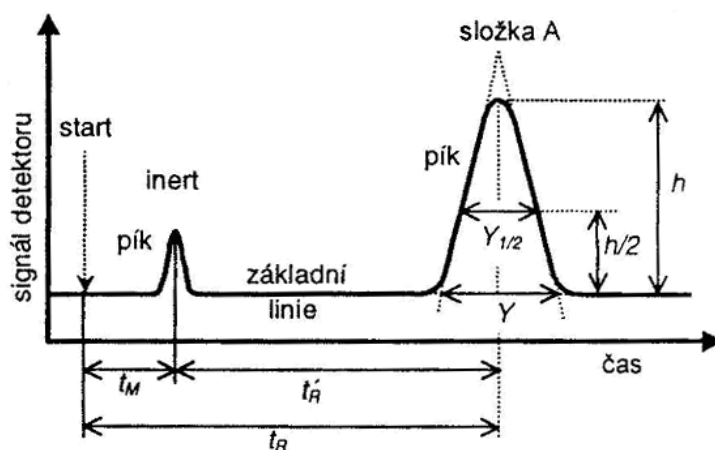
Třetím typem je metoda vytěšňovací (Obr. 4). Zde je též před samotným vstupem do kolony vzorek jednorázově dávkován do proudu mobilní fáze. Nosný plyn je sycen vytěšňujícím činidlem, což jsou páry látky sorbující se v koloně silněji než jakákoliv část vzorku. Vytěšňující činidlo při sorpci na stacionární fázi konkuruje složkám vzorku a posouvá je před sebou. Z kolony vychází postupně složky od nejméně se sorbující až po vytěšňovací činidlo [4].



Obr. 4. Vytěšňovací metoda [4].

1.5 Retenční charakteristiky

Na (Obr. 5) je zobrazen chromatogram vzorku obsahující složku A a inert. Jedná se o eluční metodu provedenou za ideálních podmínek. Inert je látka nezachycující se v koloně a pohybující se stejnou rychlostí jako nosný plyn. Zadržovaná složka A se díky interakcím se stacionární fází pohybuje kolonou pomaleji než mobilní fáze. Stráví v koloně čas, který nazýváme retenční t_R . Tato doba je složena z času, který molekula stráví v mobilní fázi - mrtvý retenční čas t_M a času stráveného ve stacionární fázi, který nazýváme redukovaný retenční čas t'_R . Retenční charakteristiky nacházejí uplatnění v kvalitativní analýze, neboť za daných podmínek můžeme ke konkrétní složce vzorku přiřadit její retenční nebo redukovaný retenční čas [4].



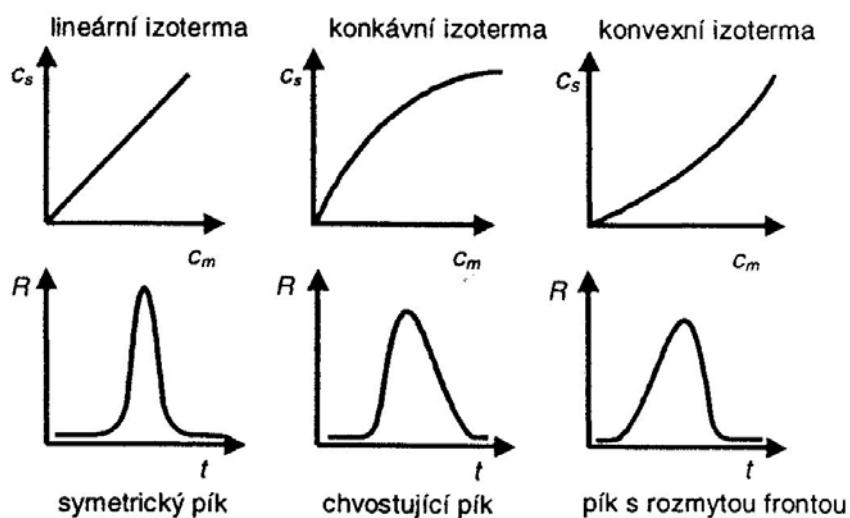
Obr. 5. Chromatogram při eluční metodě: A - plocha píku; h - výška píku; t_M - mrtvý čas; t_R - retenční čas; t'_R - redukovaný retenční čas; Y - šířka píku v základně; $Y_{1/2}$ - šířka píku v polovině výšky. Y a $Y_{1/2}$ souvisí s účinností separace, h a A s kvantitativním zastoupením složky [4].

1.6 Vliv distribuční konstanty na separační chování

Během separace dochází v koloně k nepřetržitému ději, kdy se neustále vytváří a porušuje fázová rovnováha. Při nastolení rovnováhy má složka ve stacionární fázi koncentraci c_s a v mobilní fázi c_m . Poměr mezi těmito koncentracemi charakterizuje rozdělení složky mezi obě fáze. Tento poměr je v ideálním případě konstantní a nazývá se distribuční konstanta K_D . Čím je její hodnota vyšší, tím je složka silněji zadržována na stacionární fázi a kolonou prochází déle. Pro oddělení dvou složek kolonou je nezbytné, aby se jejich distribuční konstanty lišily [4].

Distribuční konstanta je závislá na teplotě. Poměry složek ve stacionární a mobilní fázi při konstantní teplotě reprezentuje křivka, která se nazývá izoterma. Na kapalných SP v rozdělovací plynové chromatografii (GLC) bývá často jednoduchá lineární závislost, ve které nárůst rovnovážné koncentrace složky vázané ve fázi stacionární je přímo úměrný nárůstu rovnovážné koncentrace složky obsažené ve fázi mobilní. V adsorpční plynové chromatografii (GSC), kde jsou používány tuhé SP, bývá situace často komplikovanější. Izotermy zde mají průběh spíše nelineární. Tvar izotermy koresponduje s tvarem píku (Obr. 6). U lineární izotermy je pík symetrický. Nesymetrické píky dělíme dle toho, na kterou stranu je pík natažen. Jestliže je protažen v přední části, mluvíme o píku s rozmytou frontou. Ten, který je natažen v zadní části, nazýváme pík chvostující. Chvostování píku lze odvodit od tvaru izotermy (konkávní).

Nižší koncentrace analytu jsou ve stacionární fázi zadržovány déle, zatímco vyšší koncentrace analytu se dostávají v pohybující se zóně do popředí. Do detektoru takto nižší koncentrace přicházejí později a na píku se objevuje tzv. chvost. Naopak u konvexní izotermy se na stacionární fázi více váží vyšší koncentrace a z tohoto důvodu se maximum píku opoždí. Významný vliv na tvar píku má též způsob dávkování vzorku do kolony [4].



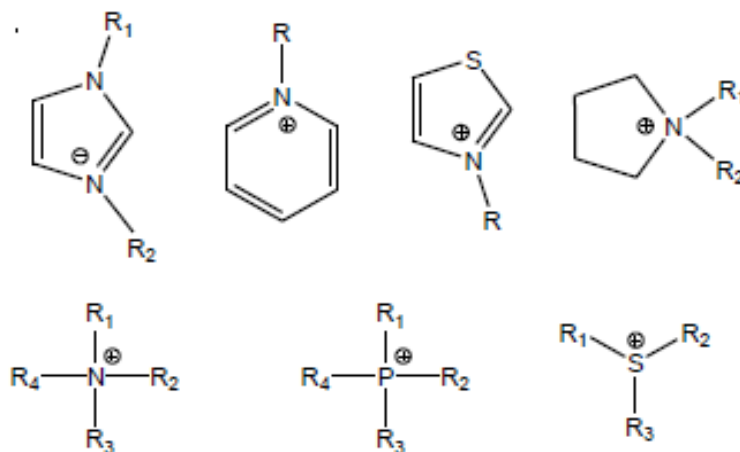
Obr. 6. Souvislost tvaru píku na tvaru izotermy: c_s a c_m - koncentrace složky ve stacionární a mobilní fázi, R - signál detektoru, t - čas [4].

2 IONTOVÉ KAPALINY

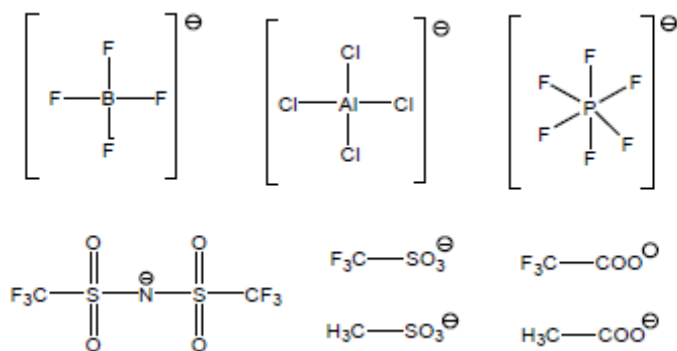
2.1 Úvod

Jako iontové kapaliny označujeme organické soli, které jsou složeny z organického kationtu a organického nebo anorganického aniontu a mají teplotu tání nižší než 100°C [7-9].

Předchůdkyněmi iontových kapalin byly anorganické soli a jejich eutektické směsi. Nevýhodou těchto anorganických solí byly příliš vysoké teploty tání (např. směs NaCl/AlCl₃ taje při 107°C), a proto byly hledány sloučeniny o nižší teplotě tání při zachování iontového charakteru. Tuto podmínku splňují soli, u nichž nemůže díky objemným a delokalizovaným nábojům docházet ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. Mezi kationty (Obr. 7) patří zejména sloučeniny obsahující kvarterní atom dusíku (amoniové, imidazoliové, thiazoliové, pyridiniové, pyrrolidiniové soli), dále soli fosforu (fosfoniové) nebo síry (sulfoniové). Mezi nekoordinujícími anionty (Obr. 8) jsou nejčastěji zastoupeny tetrachloroaluminát, tetrafluoroborát, hexafluorofosfát, nitrát, acetát, trifluoracetát, tosylát, trifluormethansulfonát, bis(trifluormethylsulfonyl)imidát, chlorid a bromid. Důležitou podmínkou stability iontových kapalin je požadavek, aby byl atom nesoucí náboj plně substituován, tj. aby mezi substituenty nebyl vodík, neboť by mohlo dojít k jeho snadnému odštěpení a následnému rozkladu soli [7-9].



Obr. 7. Příklady kationtů vytvářejících iontové kapaliny [9].



Obr. 8. Příklady aniontů vytvářejících iontové kapaliny [9].

2.2 Historický vývoj

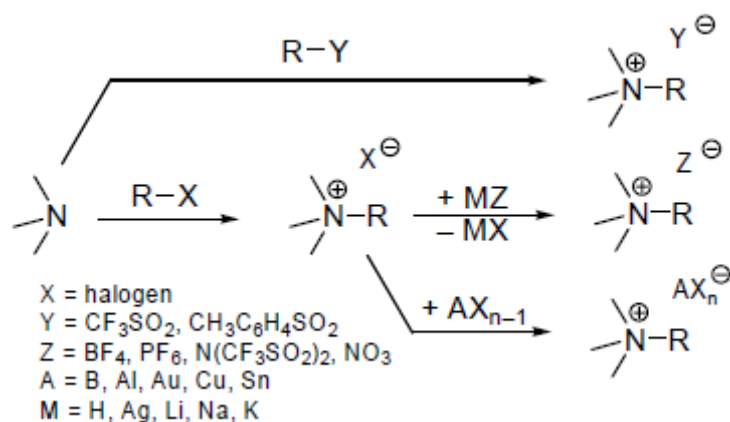
Za první historicky připravenou iontovou kapalinu je považován ethylamonium nitrát. Tato sloučenina byla syntetizována již v roce 1914 a byla použita v průběhu první světové války jako palivo pro rakety. Svou teplotou tání 17°C splňuje podmínku moderních iontových kapalin s teplotou tání pod laboratorní teplotou (25°C) takzvaných RTILs (room temperature ionic liquid) [8,9].

Za první generaci iontových kapalin jsou dnes považovány tetrachloroalumináty. Byly na nich prováděny první studie elektrochemických, rozpouštěcích a katalytických vlastností. Jejich nestálost na vzduchu a citlivost k vlhkosti ale posléze vedla k hledání iontových kapalin s lepšími vlastnostmi. Takto se na svět dostala druhá generace, ve které jsou IL složeny z nekoordinujících aniontů odolných proti hydrolýze a oxidaci. Za třetí generaci, jejíž vývoj probíhal téměř současně s tou druhou, můžeme považovat IL se specifickým využitím. Tyto sloučeniny jsou uzpůsobeny tak, aby plnily úlohu nejen rozpouštědla, ale i katalyzátoru nebo chelatačního činidla. K novějším iontovým kapalinám patří typ chirální, který našel své využití v asymetrické syntéze nebo jako součást chirální náplně chromatografických kolon [7].

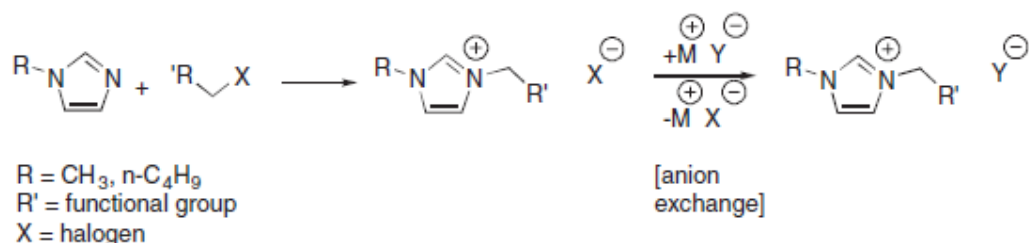
2.3 Příprava iontových kapalin

Při přípravě IL obsahujících ve své molekule dusík dochází k jeho kvarternizaci. Pokud iontová kapalina obsahuje aniont, který dobře odstupuje při nukleofilních substitucích (tosylát, triflát), vzniká iontová kapalina v jednom kroku. Při přípravě iontových kapalin s nekoordinujícími anionty je zapotřebí použít dvoukrokovou metodu. Prvně se provede kvarternizace alkylhalogenidem a až poté záměna halogenidového

aniontu (Obr. 9). Takto se připravují i IL se specifickým využitím (Obr. 10). Záměna aniontu lze rovněž provést na iontoměničích [7,10].



Obr. 9. Schéma syntézy iontových kapalin [7].



Obr. 10. Obecná syntéza iontových kapalin se specifickým využitím (TSILs) [10].

2.4 Využití iontových kapalin

Iontové kapaliny našly uplatnění v mnoha oborech. Ať už ve strojírenství, elektrotechnice, organické chemii, chemické analýze, ochraně životního prostředí a řadě dalších odvětví lidské činnosti [9,11].

Ve strojírenství našly IL využití jako speciální maziva pro řadu namáhaných kontaktů typu ocel-ocel, ocel-hliník, ocel-měď a ocel-keramika [7,9,12].

V elektrotechnice jsou IL vhodnými kandidáty pro gelové elektrolyty v lithiových bateriích a v dvouvrstvých kondenzátorech. IL jsou též využívány pro konstrukci solárních a elektro-aktivních prvků. Nacházejí též uplatnění v moderních palivových článcích [9,13-15].

V ochraně životního prostředí nahrává iontovým kapalinám jejich nižší toxicita oproti klasickým organickým těkavým rozpouštědlům. V budoucnu možná naleznou iontové kapaliny i využití při odstraňování kontaminací v životním prostředí. Yang a

Dionysiou zkoumali vliv IL tajících při pokojové teplotě na fotolytickou degradaci chlorovaných fenolů. Zjistili, že fenoly s nízkým počtem navázaných chlorů mohou být v nízkých koncentracích degradovatelné kinetikou pseudo-prvního řádu. IL s dlouhými řetězci by mohly nalézt své uplatnění i jako povrchově aktivní činidla [9,11,16-18].

V organické chemii jsou IL vhodnou alternativou ke klasickým rozpouštědlům. Dále mohou sloužit jako reakční systémy pro vysokoteplotní syntézy nebo při enantioselektivních reakcích. Vytvářejí též reakční prostředí, nebo jeho součást, při enzymatických reakcích nebo biokatalytických transformacích. Svě místo našly též jako katalyzátory v organických syntézách. Uplatnění nacházejí při oxidacích, esterifikacích, hydrogenacích, hydroaminacích, hydroformylacích, Friedel-Craftsových reakcích, Heckelových reakcích, Diesel-Adlerových reakcích, hydrodimeracích, dimeracích a oligomeracích olefinů, Knoevenagelových kondenzacích a dalších. Dochází k rozvoji asymetrické syntézy a vývoji chirálních iontových kapalin pro ni využitelných. Polymerní IL nacházejí uplatnění v průmyslu k stabilizaci syntézy klasických elektro-aktivních materiálů na bázi polypyrolu, polyanilinu a polyethylenedioxythiofenu. V multifázových reakcích slouží jako rozpouštědlo jednoho produktu. Iontové kapaliny s tetrachloroaluminátovým aniontem se využívají při výrobě oligooktenových a oligodecenových olejů. Jejich uplatnění je též v syntézách 1,1,1-trichloro[fluoro]-3-alken-2-onů jakožto meziproductů substituovaných heterocyklů. Díky vlastnosti iontových kapalin snadno rozpouštět plyny snadno probíhají cykloadiční reakce. [9,19-27].

V analytické chemii si iontové kapaliny též našly své uplatnění. Jak již tato práce napovídá, IL jsou v plynové chromatografii používány např. jako SP. Prosazují se zde díky svým unikátním vlastnostem, jako je tepelná stabilita a minimální tenze par. Využívají se též jako stacionární fáze pro superkritickou fluidní chromatografii. Svě místo mají jak samostatné IL, tak jejich modifikace s cyklodextriny. V kapalinové chromatografii se IL používají jako aditiva do mobilních fází a je možné je uplatnit i jako fáze stacionární. Nevýhodou použití iontových kapalin v HPLC jsou velmi silné interakce s nepokrytými Si-OH skupinami. Na druhou stranu se dá této jejich vlastnosti využít k pevnému pokrytí těchto center. IL se dále používají pro extrakce kapalina-kapalina nebo kapalina-pevná fáze. Uplatňují se i jako aditiva do základních elektrolytů ve voltametii, modifikaci povrchů elektrod a při konstrukci biosenzorů. V kapilární elektroforéze jsou IL používány jako součást základních elektrolytů pro vodné i

nevodné systémy. Uplatnění našly též i v UV-VIS spektrometrii pro svou čírost a nízkou absorpci v oblasti blízké UV a VIS [9,28-32].

2.5 Toxicita iontový kapalin

Toxicita a vliv na životní prostředí hrají důležitou úlohu pro výzkum a výrobu látek. Je pečlivě zkoumána a testována na mnoha organizmech. Nejčastěji používané modelové organismy jsou háďátka obecné (*Caenorhabditis elegans*), hrotnatka velká (*Daphnia magna*), zelené řasy (*Chlorophyta*), levatka ostrá (*Physa acuta*), danio pruhované (*Danio rerio*) a krysa obecná (*Rattus rattus*). Studie ukázaly, že toxicita IL je závislá jak na struktuře kationtu a aniontu, tak na jejich vzájemných kombinacích. Ganske a Bornscheuer testovali vliv dvou běžně používaných IL (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátu a 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátu) na růst kvasinek *Pichiria pastoris* a bakterií *Escherichia coli* a *Bacillus cereus* a prokázali značnou toxicitu. Jinak se uvádí, že iontové kapaliny jsou zpravidla netoxické, ale tento aspekt vyžaduje ještě další studie a jejich vyhodnocení [7,9,33,34].

3 IONTOVÉ KAPALINY JAKO STACIONÁRNÍ FÁZE V PLYNOVÉ CHROMATOGRAFII

3.1 Úvod

Iontové kapaliny si pro své vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti a dobré separační chování získávají své místo jako stacionární fáze v plynové chromatografii. Výhodou IL je možnost ovlivnit jejich selektivitu pouhou záměnou struktury kationtu nebo aniontu. Jedná se tak o přípravu SP na míru. Sestavení vhodné struktury iontové kapaliny a získání tím žádané selektivity je přínosné zejména v separacích složitých směsí analytů s rozdílnými či naopak velmi podobnými vlastnostmi [9].

3.2 Historický vývoj iontových kapalin v GC

První použití tekutých organických solí (předchůdkyň iontových kapalin) jako stacionárních fází v GC, bylo popsáno Baberem a kol. v roce 1959. Autoři použili stearátové soli několika dvojmocných kovů při teplotách mírně okolo jejich bodů tání, aby tak získali termodynamické informace pro několik směsí. Později Umeh použil dodecylbenzensulfonát sodný k separaci karboxylových kyselin při teplotách okolo 200°C. Organické IL, které jsou dnes využívány jako SP pro plynovou chromatografii, byly prvně popsány Gordonem a kol. v roce 1966. Tito autoři studovali retenční charakteristiky různých směsí na čtyřmocných amonných solích. Konkrétně na jejich nitrátech, pikrátech a bromidech. Snažili se tak porovnat jejich body tání. Termín iontové kapaliny nebyl v této době ještě užíván a tyto sloučeniny byly nazývány organické tekuté soli. Tyto soli byly považovány za neobvyklé materiály a byly známe spíše pro své unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti. Bohužel pro využití v GC byly tyto sloučeniny většinou příliš reaktivní [35-38].

První systematická studie separačních vlastností stacionárních fází na bázi iontových kapalin využívajících RTILs byla provedena na ethylamonium nitrátu. Uvedená iontová kapalina byla použita k separaci široké škály těkavých organických sloučenin při teplotách nižších než 120°C. Retence alkanů byla na této SP výrazně nižší než u polárních sloučenin podobné těkavosti. Byla pozorována vysoká selektivita pro směsi alkoholů a jejich izomery, zatímco aminy nebyly za použitého teplotního rozmezí eluovány. Limitujícím faktorem pro širší využití této SP bylo úzké teplotní rozmezí, ve kterém bylo možno látky separovat [35,38,39].

První iontovou kapalinou mající přijatelné chromatografické vlastnosti a slušnou separační selektivitu se ukázal být až ethylpyridinium bromid. Tato sůl měla vhodné teplotní rozmezí v kapalném stavu od 110 do 160°C a měla srovnatelnou chromatografickou účinnost s běžnými SP té doby. V tekutém stavu zadržovala složky střední polaritý rozdělovacím mechanismem a složky s vysokou, nebo naopak nízkou polaritou byly zadržovány převážně mezifázovou adsorpcí [35,40].

Dlouhodobé snahy o získání iontových kapalin vhodných pro GC se pokoušela naplnit Poolova skupina, která z velké části charakterizovala jejich první generaci. Zkoumali především alkylamoniové a alkylfosfoniové soli se slabými nukleofilními anionty. Některé z nich měly rozmezí teplot, ve kterém si uchovávaly kapalné skupenství, větší než 100°C. Toto teplotní rozmezí je udáváno jejich teplotou tání nebo teplotou skelného přechodu a teplotou rozkladu nebo nestálosti iontové kapaliny. U stacionárních fází je nízký bod tání žádoucí vlastností, neboť umožňuje separaci vzorků s rozdílnou těkavostí. Díky této skutečnosti se zaměřila pozornost na iontové kapaliny tekuté při laboratorní teplotě, takzvané RTILs [35,41-43].

3.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin používaných v GC

Iontové kapaliny, aby mohly být použitelné jakožto SP, musí splňovat celou řadu fyzikálně-chemických vlastností. Mezi ně patří vhodné povrchové napětí a schopnost smáčení, vysoká viskozita, široké kapalné rozmezí, vysoká tepelná stabilita, vhodná hustota a nízká tenze par [9,38]. Vztah mezi fyzikálně-chemickými vlastnostmi a strukturou iontových kapalin bude popsán níže.

3.3.1 Povrchové napětí a schopnost smáčení

Klíč k vytvoření vysoce účinné kolony spočívá ve zhotovení homogenní tloušťky filmu stacionární fáze. Významnou roli zde hraje povrchové napětí iontové kapaliny. Pokud je povrchové napětí příliš vysoké, mohou nastat problémy v potahování kolon filmem stacionární fáze. Hodnoty povrchového napětí se u IL pohybují od 30 do 50 mN·m⁻¹ (Tab. 1). (Povrchové napětí vody je 72,75 mN·m⁻¹ při 20°C). Povrchové napětí IL může být sníženo přidáním surfaktantů, nicméně vlastnosti a koncentrace přidaného surfaktantu se mohou projevit na separační selektivě [9,38,44].

Povrchové napětí iontové kapaliny souvisí se strukturou kationtů a aniontů, ze kterých je iontová kapalina složena. Udává se, že povrchové napětí monokationtických imidazoliových IL se snižuje v závislosti na rostoucí délce alkylového řetězce [9,38,45].

Tabulka 1. Povrchové napětí vybraných iontových kapalin [9].

Iontová kapalina	Zkratka	Povrchové napětí [mN·m⁻¹]
1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	Bmim-PF ₆	44,81
1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	Hmim-PF ₆	39,02
1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	Omim-PF ₆	35,16

Podobné trendy byly pozorovány pro amoniové a fosfoniové iontové kapaliny. U dikationtických iontových kapalin založených na imidazoliovém kationtu tento trend nebyl tak zřejmý [9,38,46,47].

Halogenidové anionty mají vyšší hodnoty povrchového napětí v porovnání s velkými anionty. Povrchové napětí má tendenci klesat s rostoucí velikostí aniontu následovně: tetrafluoroborát > hexafluorofosfát > trifluormethansulfonát > bis(trifluormethylsulfonyl)imid [9,46].

3.3.2 Viskozita

Viskozita stacionární fáze je jedním z faktorů, který ovlivňuje efektivitu separace a životnost kolony. Ideální sloučeniny pro vznik stacionárních fází v GC by měly mít vysokou viskozitu, která by se významně neměnila se změnou teplot [38].

Viskozita iontových kapalin závisí na teplotě a struktuře IL, případně na nečistotách, jako jsou halogenidové ionty či zbytky rozpouštědla. Viskozitu iontové kapalině udávají především vodíkové vazby a Van der Waalsovy interakce mezi kationty a anionty. Viskozita iontové kapaliny může být doladěna výměnou substituentů na kationtu. Například změna dynamické viskozity z 28 na 541 mPa·s záměnou 1-ethylu za 1-(2-hydroxyethyl) u 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imidu [7,9,38,47].

Iontové kapaliny se silně koordinujícími anionty (Cl⁻, Br⁻, I⁻) obvykle mají nejvyšší viskozitu. Tyto halogenidové anionty projevují mimořádnou schopnost

interagovat s kationtem. Naopak velké anionty, jako jsou bis(trifluormethylsulfonyl)imid a trifluormethansulfonát, v kterých je náboj dostatečně delokalizován, mají nižší viskozitu [9,38,47].

3.3.3 Tepelná stabilita

Dalším důležitým aspektem určujícím životnost kolony a celkové separační chování je tepelná stabilita použité SP. Iontové kapaliny s méně nukleofilními nebo koordinujícími anionty (trifluormethansulfonát, bis(trifluormethylsulfonyl)imid) jsou obvykle tepelně stabilnější. Oproti tomu IL s halogenidovými anionty mají nižší tepelnou stabilitu kvůli jejich nukleofilní podstatě a tendencím se rozkládat substitučními nukleofilními reakcemi. Obecně tepelná stabilita pro anionty klesá následovně: hexafluorofosfát > bis(trifluormethylsulfonyl)imid > trifluormethansulfonát > tetrafluoroborát > halogenidové anionty [9,38,48].

Pro optimalizaci tepelné stability IL je nezbytně nutný pečlivý výběr kationtu. Např. iontové kapaliny odvozené od imidazolového kationtu jsou více stabilní než tetraalkylamoniové soli, které mají tendenci se za vyšších teplot rozkládat na trialkylamoniové. Tepelná stabilita může být zlepšena připojením delšího alkylového řetězce na kationt. V minulé dekádě byla vyvinuta skupina fosfoniových IL s dlouhými alkylovými řetězci. Kolonu potaženou touto třídou iontových kapalin bylo možno použít až do 405°C. Tepelná stabilita dikationtických IL (imidazoliových, pyrrolidiniových) je přibližně o 100-150°C vyšší než jejich monokationtických analogů. Dalšího navýšení teplotního limitu kolony můžeme dosáhnout polymerizací iontových kapalin. [38,49-51].

3.3.4 Teplota tání

Teplota tání patří mezi velmi důležité fyzikální vlastnosti iontových kapalin. Některé IL se chovají jako podchlazené kapaliny, tudíž jsou schopny si udržet kapalný stav, i když teplota klesne pod jejich bod tání. Např. bod tání 1-butyl-3-methylimidazolium chloridu je 65°C, i když tato IL může setrvávat v kapalném stavu při pokojové teplotě i po několik měsíců. S rostoucí délkou alkylového řetězce obvykle klesá bod tání, dokud nedosáhne minima. Imidazoliové IL se symetrickými kationty mají zpravidla vyšší body tání než IL s nesymetrickými kationty. U imidazoliových IL též platí, že při nahrazení atomu vodíku na druhé pozici imidazoliového kruhu za methylovou skupinu dojde k výraznému nárůstu teploty tání výsledné IL. U iontových

kapalin se stejnými kationty a rozdílnými anionty body tání klesají následovně: halogenidy > trifluormethansulfonát > hexafluorofosfát > tetrafluoroborát = bis(trifluormethylsulfonyl)imid [38,51].

3.3.5 Tenze par

Charakteristickým znakem iontových kapalin je faktická nepřítomnost tenze par i při vysokých teplotách. Je to dáno coulombickými silami působícími v iontové kapalině. Tyto síly brání úniku iontu do plynné fáze. Díky udržitelné nízké tenzi par jsou IL velmi vhodnými kandidáty pro použití jako stacionární fáze v plynové chromatografii a to zejména ve spojení s hmotnostní detekcí [9,35].

3.4 Vliv nečistot v iontových kapalinách na tepelnou stabilitu a separační selektivitu

Nečistoty mají velký vliv jak na fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin, tak na retenci a efektivnost separace organických analytů. Nejčastějšími nečistotami v IL jsou halogenidy, voda a organická rozpouštědla. Přítomnost vody snižuje viskozitu a povrchové napětí, což komplikuje proces potahování kolony filmem iontové kapaliny. Doporučený obsah vody při přípravě WCOT kolon by měl být nižší než 30-50 ppm. Největší vliv na separační selektivitu a tepelnou stabilitu má přítomnost halogenidových nečistot. Nečistoty zvyšují viskozitu a snižují hustotu iontových kapalin. Dochází k významnému poklesu tepelné stability. IL obsahující halogenidové nečistoty silněji zadržují alkoholy a karboxylové kyseliny, což se na chromatogramu projevuje chvostujícími píky [38].

3.5 Retenční mechanismy uplatňující se u stacionárních fází na bázi iontových kapalin

Retence látek na iontové kapalině je důsledkem rozdělování na rozmezí plyn-kapalina, mezifázové adsorpce, nebo kombinací obou těchto mechanismů. Zastoupení rozdělování a mezifázové adsorpce na celkovém retenčním mechanismu může být stanoveno experimentálně pomocí změny objemu iontové kapaliny v koloně a sledováním vlivu na retenci. Pro čistě rozdělovací mechanismus se retence proporcionálně mění se změnou objemu IL, zatímco pro mezifázovou adsorpci je změna retence úměrná povrchu plochy IL, která není ve vzájemném vztahu s jejím objemem.

Pro smíšené retenční mechanismy je možné získat hodnoty rozdělovacích koeficientů plyn-kapalina lineární extrapolací výsledků z předchozí metody dle definovaného objemu iontové kapaliny. Určení adsorpční konstanty je obtížnější, neboť povrch plochy SP je obvykle neznámý a těžko měřitelný [35,52,53].

Sloučeniny se střední polaritou bývají zadržovány na většině IL na základě rozdělování. U n-alkanů a sloučenin nízké polarit je často významný, a někdy i dominantní, podíl mezifázové adsorpce. Obecně lze říci, že v případě smíšeného retenčního mechanismu klesá podíl adsorpce se zvyšující se teplotou. Mezifázová adsorpce se uplatňuje zejména u následujících IL: ethylamonium a propylamonium nitrátů, alkylamonium thiokyanátů, alkylamonium sulfonátů se substituovaným aniontem, 1-ethanol-3-methylimidazolium tetrafluoroborátu a hexafluorofosfátu, 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylfosfátu a 4-toluensulfonátu, 1-methyl-3-ethylimidazolium chloridu, triethanolamonium thiokyanátu, tetra-n-ethylamonium 4-toluensulfonátu, n-akryloyloxypropyl-N-methylimidazolium a metakryloxyhexyl-N-imidazolium bromidů [35,52-54].

Pro jednotlivé iontové kapaliny byly sestaveny modely jejich retenčního chování. Účelem vytvoření těchto modelů bylo usnadnění klasifikace IL a možnost srovnávat IL s běžně používanými neiontovými SP. Pochopení retenčních mechanismů též vedlo ke smysluplnému navrhování IL použitelných v GC. Například tetra-n-ethylamonium 4-toluensulfát byl navržen pro jednokolonovou separaci n-alkylaromátů z benzínu. U této iontové kapaliny byly n-alkany zadržovány především mezifázovou adsorpcí a benzeny a alkylaromáty byly zadržovány rozdělovacím mechanismem. Tato IL byla po optimalizaci schopna separovat výše zmíněné látky do deseti minut [35].

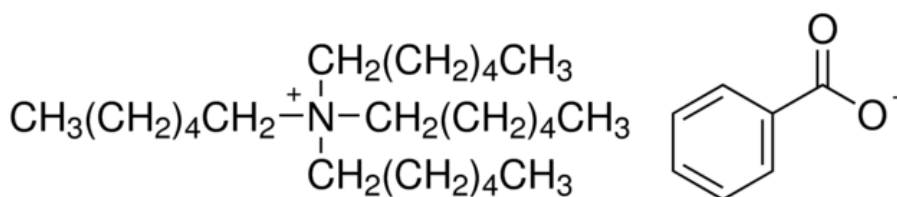
Při prvních pokusech klasifikovat IL byl použit Rohrschneider-McReynoldsův model. Tento přístup využívá rozdílu mezi retenčními indexy řady prototypových sloučenin měřených na IL a referenční uhlovodíkové stacionární fázi (skvalenu). Tím se odstraní individuální intermolekulární interakce podílející se na retenčním mechanismu. Novějším typem je Abrahamsův solvatační model. Metoda počítá s velkým množstvím testovaných látek s různými typy interakcí. Výsledky jsou pak zpracovány několikanásobnou lineární regresí [9,35,55].

3.6 Typy iontových kapalin dle struktury

3.6.1 Amoniové iontové kapaliny

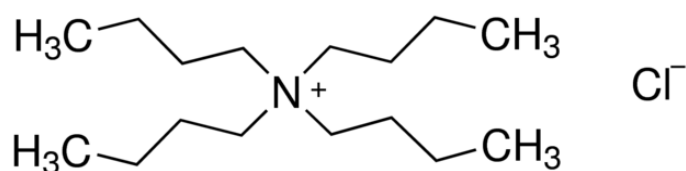
Monokationické amoniové IL byly jedny z prvních iontových kapalin, které se dostaly do hledáčku vědců pro své uplatnění jako stacionární fáze v GC. Teplotní rozmezí, ve kterém je většina amoniových iontových kapalin jakožto SP v plynové chromatografii používána, se pohybuje mezi 120-170°C. U vybraných solí dosahuje až 200°C [38,56].

Prvotní výzkumné práce zabývající se monokationickými amoniovými IL zkoumaly separační vlastnosti tetra-n-hexylamonium benzoátu (Obr. 11), tetra-n-heptylamonium chloridu a tetra-n-butylamonium tetrafluoroborátu. Uvedené soli byly následně srovnávány s tri-n-butylbenzylfosfonium chloridem. Na všech zmíněných stacionárních fázích byla dobře separována široká škála organických sloučenin včetně alkoholů, halogenovaných uhlovodíků, substituovaných benzenů, derivátů naftalenu a esenciálních olejů [38].



Obr. 11. Tetra-n-hexylamonium benzoát [57].

Na tetrabutylamoniových solích (Obr. 12) s různými anionty byly zkoumány jejich proton-akceptorové vlastnosti. Bylo zjištěno, že proton-akceptorové vlastnosti jsou velmi závislé na typu aniontu a narůstají v následujícím pořadí: pikrát \approx trifluormethansulfonát < 4-toluensulfonát < nitrát \approx methansulfonát < bromid < nitrit < chlorid. Organické vzorky byly na tetra-n-butylamonium pikrátu, trifluormethansulfonátu, 4-toluensulfonátu, methansulfonátu a chloridu separovány převážně rozdělovacím mechanismem. Výjimku tvořila separace uhlovodíků na tetra-n-butylamonium pikrátu a methansulfonátu, kde převažoval adsorbční mechanismus. Byly též studovány tetraalkylamonium tetrafluoroborátové soli s různou délkou alkylového řetězce. Zde převažoval rozdělovací mechanismus, nicméně analyty s proton-donorovými vlastnostmi (alkoholy, fenoly a primární aminy) se nepodařilo separovat [38].



Obr. 12. Příklad tetrabutylamoniové soli [58].

Jako SP pro plynovou chromatografii byly též zkoumány alkylamonium thiokyanátové soli. Retence uhlovodíků byla na těchto IL zprostředkována převážně adsorpcí, zatímco u ostatních organických molekul převažoval rozdělovací mechanismus [38].

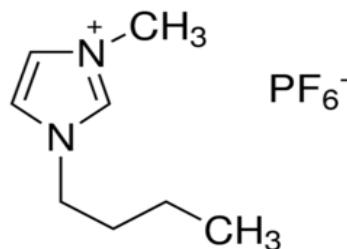
Rovněž byly testovány retenční mechanismy alkylamonium 4-toluensulfonátových solí. U těchto IL převažoval rozdělovací mechanismus. Výjimku tvořily pouze n-alkany separované na stacionárních fázích složených z aniontů s krátkými alkylovými řetězci [38,59].

Pro charakterizaci SP v GC byly syntetizovány i tetraalkylamoniové soli s alkansulfonátovými, perfluoralkansulfonátovými, benzensulfonátovými a pentafluorbenzensulfonátovými anionty. U alkyl a arylsulfonátových aniontů byl testován vliv záměny vodíkového atomu za fluor. Tato substituce měla za následek snížení retence alkoholů a navýšení retence u ketonů a etherů [38,60].

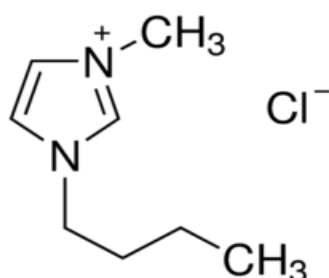
3.6.2 Imidazoliové, pyridiniové a pyrrolidiniové iontové kapaliny

Ve srovnání s amoniiovými iontovými kapalinami, imidazoliové mají fyzikálně-chemické vlastnosti charakterizované vyšší viskozitou, širším teplotním rozmezím, ve kterém setrvávají v kapalném stavu a vyšší tepelnou stabilitou. Též imidazoliové IL lépe smáčí kapiláry z křemičitého skla. První studie týkající se využití imidazoliových iontových kapalin jakožto SP v GC byly publikovány Armstrongem a kol. Byla zkoumána separační efektivita, selektivita a retenční charakteristiky 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátu (obr. 13) a chloridu (obr. 14). Pozorování a výsledky ze separací rozličných organických molekul a určení Rohrschneider-McReynoldsových konstant pro tyto SP ukázaly, že tyto dvě RTILs mají duální selektivitu. To znamená, že jsou schopny separování nepolárních sloučenin jako nepolární stacionární fáze a polárních sloučenin jako polární SP. Iontová kapalina s chloridovým aniontem interaguje silněji s proton-akceptorovými nebo proton-donorovými molekulami, zatímco její hexafluorofosfátový analog interaguje více

s nepolárními sloučeninami. Obě tyto IL jsou komerčně dostupné u firmy Sigma-Aldrich [38,55,61,62].



Obr. 13. 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát [61].



Obr. 14. 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid [62].

Jako stacionární fáze byly studovány další imidazoliové IL včetně 1-ethyl-3-methylimidazolium chloridu nebo tosylátu a 1-butyl-3-methylimidazolium oktylsulfátu. Tyto iontové kapaliny byly potaženy na nosič Chromosorb W-AW a použity v náplňové GC koloně. Bylo pozorováno, že schopnost poutat proton („hydrogen bond basicity“) tohoto typu iontových kapalin klesala následovně: chlorid > octylsulfát > hexafluoroantimonát \approx trifluoromethansulfonát > tetrafluorborát > bis(trifluormethylsulfonyl)imid > hexafluorofosfát. Imidazoliové IL s halogenidovým aniontem mají silné interakce s proton-donorovými nebo proton-akceptorovými skupinami analytů. Naproti tomu imidazoliové iontové kapaliny s hexafluorofosfátovým aniontem mají silnější interakce s nepolárními centry analytů [9,38,63].

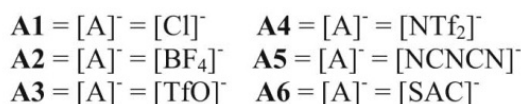
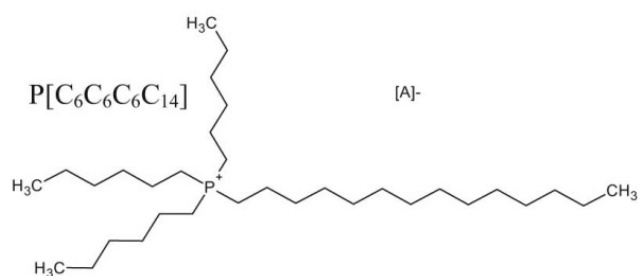
Pyridiniové a pyrrolidiniové IL mají vyšší teploty tání než imidazoliové IL. Jedna z prací se zabývala vlastnostmi devíti imidazoliových, čtyř pyridiniových, tří amoniových a jedné pyrrolidiniové iontové kapaliny. Tyto IL byly srovnány užitím modelu solvatačních parametrů. Byl též studován vliv aniontu na chromatografickou retenci u iontových kapalin skládajících se z 1-butyl-3-methylimidazoliového kationtu spárovaného s různými anionty. Bylo pozorováno, že schopnost IL přijímat proton závisela na typu aniontu iontové kapaliny [38,63].

3.6.3 Fosfoniové iontové kapaliny

Fosfoniové iontové kapaliny mají oproti imidazoliovým IL větší viskozitu, tudíž jsou vhodnější k potahování kolony. Většina fosfoniových IL má hustotu menší než voda, zatímco imidazoliové IL mají hustotu v porovnání s vodou obvykle větší. Na řadě tetra-*n*-butylfosfoniových IL se silnými nukleofilními anionty včetně chloridů, bromidů, jodidů a nitrátů byla oproti amoniovým analogům prokázána výrazně vyšší teplotní stabilita. Fosfoniové IL též měly širší teplotní rozmezí v kapalném stavu než jejich amoniové protějšky. Retenčním mechanismem pro většinu organických analytů bylo u tetra-*n*-butylfosfoniových IL rozdělávání, podobně jako u tetra-*n*-butylamoniových IL, nicméně selektivita pro uhlovodíky byla u tetra-*n*-butylfosfoniových IL mnohem vyšší než u jejich amoniových analogů [38,64].

V novější studii byly použity fosfoniové IL se substituovaným velkým alkylovým řetězcem, který se významně podílí na navýšení tepelné stability. Např. tepelná stabilita tri-*n*-hexyltetradecylfosfonium trifluormethansulfonátu může dosáhnout přibližně 405°C. Další typy aniontů tri-*n*-hexyltetradecylfosfoniových IL, jako jsou chlorid, tetrafluoroborát, bis(trifluormethan)sulfonamid, dikyanamid a sacharinát jsou zobrazeny v (obr. 15) [38,64].

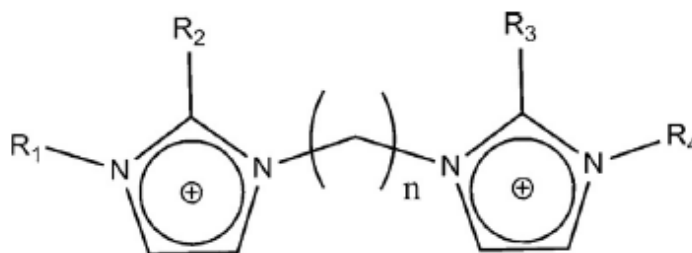
Ačkoliv jsou fosfoniové IL v porovnání s imidazoliovými solemi méně polární, byla prokázána silná retence jak polárních tak i nepolárních látek, které byly separovány s dostatečnou selektivitou. Vyšší tepelná stabilita a dobrá selektivita pro nízkopolární analyty jako jsou alkany, dělá z fosfoniových IL atraktivní třídu iontových kapalin pro aplikaci v GC [38,64].



Obr. 15. Struktura Tri-*n*-hexyltetradecylfosfoniových solí [64].

3.6.4 Dikationické a multikationické iontové kapaliny

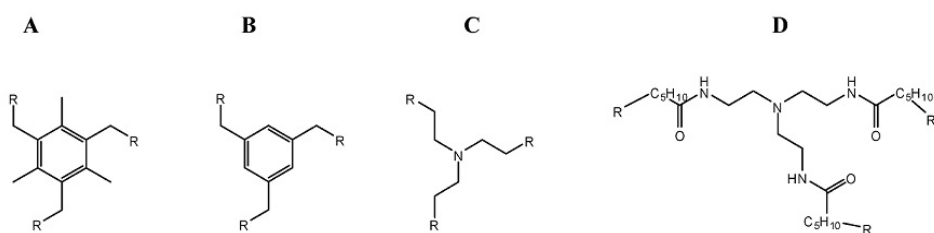
Dikationické IL byly vyvinuty za účelem dosažení vyššího teplotního rozmezí v kapalném stavu a navýšení tepelné stability IL. Jedná se o soli, v kterých jsou dva kationty propojeny spojovacím řetězcem. Anionty jsou buď stejné, nebo rozdílné. Obecná struktura imidazoliových dikationických iontových kapalin je znázorněna na (obr. 16). Druhá řada těchto sloučenin byla připravena nahrazením methylenové skupiny v alkanovém spojovacím řetězci skupinou $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$. Imidazoliové dikationické IL se vyznačují vhodnou kohezivitou a poměrně vysokou viskozitou, která je užitečná pro vytvoření stabilních filmů. Tato skupina má ve srovnání s monokationickými IL tepelnou stabilitu nad 350°C . Další navýšení tepelné stability až na více než 400°C bylo dosaženo náhradou imidazoliových kationtů N-alkylpyrrolidiniiovými [38,47,56,65].



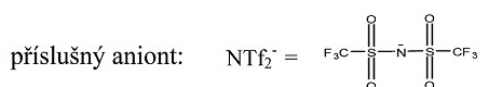
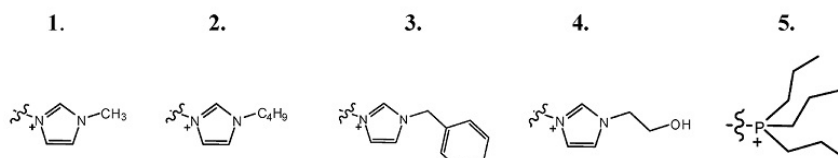
Obr. 16. Obecná struktura imidazoliových dikationických iontových kapalin: $\text{R}_1 = \text{R}_4 =$ alkylová skupina, benzyl, ethanol; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$; $n = 3\text{--}12$. Anionty: bromidy, borontetrafluoridy, hexafluorofosfáty nebo bis(trifluoromethylsulfonyl) imidy [56].

V roce 2009 byla zveřejněna studie trigonálních trikationických iontových kapalin. Tyto iontové kapaliny byly sestaveny ze strukturního jádra s třemi rameny spojujícími skupiny obsahující kation. Byly studovány čtyři typy jader. Konkrétně 1,3,5 trimethylbenzen, benzen, triethylamin a tri(2-hexanamido)ethylamin s různými připojeními kationty (Obr. 17). Ukázalo se, že první a čtvrtá iontová kapalina C řady měly vyšší polaritu než do té doby známé IL. IL D řady měly vysokou separační selektivitu a byly prvními IL obsahující NTf_2^- anionty u kterých nedocházelo ke chvostování alkoholů nebo jiných analytů vázajících vodík [56,66].

jádrové struktury

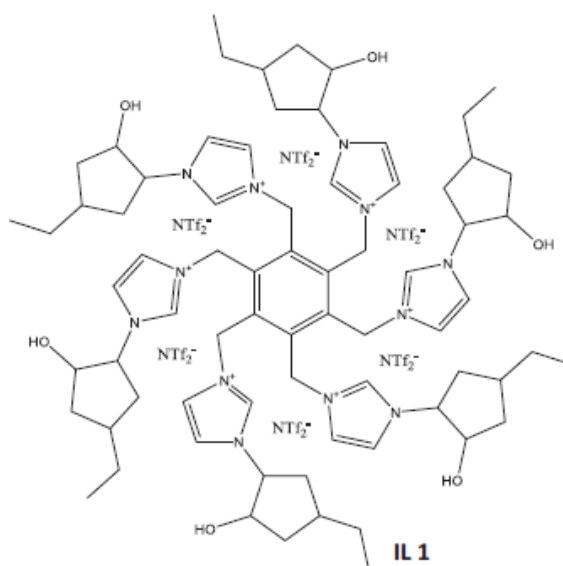


struktury ligandů (R)



Obr. 17. Struktury trikationtických iontových kapalin [56].

Byly též zkoumány hexakationické iontové kapaliny. Strukturně jsou složeny z hexakis(ethyl)benzenového jádra, na které jsou připojeny kladně nabitá imidazoliová postranní ramena s cykloalkanovými substituenty. Jako anionty autoři použili bis(trifluoromethylsulfonyl)imid nebo samotný trifluoromethylsulfonyl (Obr. 18). Hexakationické IL měly lepší tepelnou stabilitu než monokationické IL, ale v porovnání s di a trikationickými IL nedošlo v případě tepelné stability ke zlepšení. Nevýhodou testovaných hexakationických IL bylo chvostování píků [56,67].



Obr. 18. Struktura hexakationické iontové kapaliny [56].

3.6.5 Iontové kapaliny se specifickým využitím

Iontové kapaliny se specifickým využitím (TSILs) byly poprvé představené Davisem. Jsou popisované jako skupina IL, ve které aniont a/nebo kationt obsahuje ve své struktuře specifické chemické uspořádání, které umožňuje IL její dané využití. V případě stacionárních fází dochází ke specifickým interakcím mezi analytem a SP [9,38].

Snaha získat symetrický tvar píku pro proton-donorové analyty a úsilí o navýšení tepelné stability vedly k syntéze dvou neobvyklých IL s objemnými kationty. První IL byl 1-benzyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonát a druhou byl 1-(4-methoxyfenyl)-3-methylimidazolium trifluormethansulfonát. Navázáním benzylových a methoxy-fenylových zbytků na heterocykly kationtů těchto IL bylo dosaženo žádané tepelné stability a symetričtějších píků pro proton-donorové analyty. Navíc došlo k výraznému zlepšení selektivity a retenci polycyklických aromatických uhlovodíků, polychlorovaných bifenyľů a aromatických sulfoxidů [9,38,50].

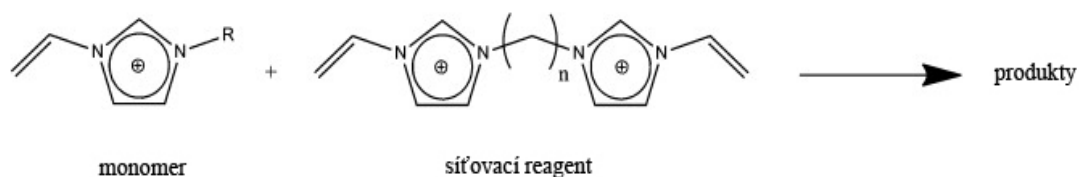
U skupiny dikationtických RTIL s heterocykly propojenými polyethylenglykolovým řetězcem („PEG linked stationary phases“) bylo v porovnání s tradičními IL dosaženo vysoké tepelné stability a unikátní selektivity. S prodlužující se délkou polyethylenglykolového řetězce významně klesá kyselost vodíkových vazeb. To je dáno přítomností kyslíkového atomu v řetězci a vznikem intramolekulárních vodíkových vazeb. Výsledek prodlužování PEG řetězce a snižování kyselosti vodíkových vazeb je patrný na nižší schopnosti separovat bazické látky [9,38,49,64].

Selektivita polárních IL může být též vylepšena zavedením polárních skupin do kationtu iontové stacionární fáze. Tak je tomu například u 3-(3-boronopropyl)-1-alkyl-1H-imidazol-3-ium bromidu a 1-(meth)-akryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium bromidu. Na celkové chování SP má vliv i anion a jeho změnou lze získat SP s požadovanými vlastnostmi [38,68,69].

3.6.6 Polymerní iontové kapaliny

Polymerní iontové kapaliny byly vyvinuty a charakterizovány za účelem udržení konzistentního filmu IL po celé koloně. Polymerní IL nemají takovou tendenci se slévat za vyšších teplot, jako je tomu u starších monomerních iontových kapalin. Je to dáno tím, že u polymerních IL nedochází za vyšších teplot k tak výraznému poklesu viskozity [38,51].

Polymerizace IL může probíhat dvěma způsoby. Buďto in situ, nebo v předem připraveném roztoku, kterým se následně kolona potahuje. V případě polyimidazoliových IL se reakce účastní různé koncentrace monomerů 1-alkenimidazoliových kationtů, dikationtických zesítovacích činidel obsahujících ve své struktuře vinyl a nakonec volné radikály. Tyto radikály jsou umístěny na povrchu stěny kapilární kolony a slouží k iniciaci reakce. Výsledný produkt závisí na typu monomeru a zesítujícího činidla, jejich vzájemného poměru a též na koncentraci volných radikálů (Obr. 19) [56].



Obr. 19. Vytváření polymerní iontové kapaliny jakožto stacionární fáze použitím reakce v přímo koloně katalyzované volnými radikály [56].

Polymerní iontové kapaliny jako stacionární fáze v GC byly vyvinuty pro dvě různá teplotní rozmezí. Jedná se o částečně zesítované IL, které poskytují efektivní separace až do 280°C a vysoce zesítované IL, které jsou schopny efektivní separace při teplotách nad 350°C. Poměr těchto IL je optimalizován k získání vhodného kopolymeru pro určité teplotní rozmezí [38,51].

Příkladem polymerních IL použitelných jako SP pro plynovou chromatografii může být řada polyvinylimidazoliových IL. U těchto IL byly ke kationtu vybrány různé anionty a byla testována selektivita a retenční chování. Výhodou některých polyvinylimidazoliových IL bylo, že dokázaly separovat všechny tři izomery xylenu na základní linii [38,70,71].

3.6.7 Chirální iontové kapaliny

Iontové kapaliny jako SP v chirální plynové chromatografii byly připraveny dvěma rozdílnými postupy. První metoda vyžaduje rozpuštění chirálního selektoru v objemu iontové kapaliny a v potahování stacionární fáze na kapilární stěnu. Jako selektory se uplatnily například cyklodextriny. Iontové cyklodextriny rozpuštěné v di- nebo trikationtických IL měly širší enantioselektivitu, vyšší tepelnou stabilitu a vyšší efektivitu oproti komerčně dostupným neiontovým stacionárním fázím obsahujícím obdobné cyklodextrinové selektory. Dalšími selektory mohou být například jednostěnné

uhlíkové nanotrubičky nebo fullereny. Rozptýlení uhlíkových částic v iontové kapalině umožňuje retenci analytů schopných interagovat s těmito částicemi. Druhý přístup zahrnuje užití chirální IL přímo jako chirálního selektoru. Prvně takto použitou chirální iontovou kapalinou pro separaci enantiomerů v plynové chromatografii byl N,N-dimethylefedrinium bis(trifluormethylsulfonyl)imidát. Byly na něm efektivně separovány chirální sloučeniny včetně alkoholů, diolů, sulfoxidů, epoxidů a acetylovaných aminů. Při změně stereochemie použité chirální IL se sledované enantiomery eluovaly v opačném pořadí [35,38,72,73].

3.6.8 Směsi iontových kapalin

I když má samostatná IL vysokou tepelnou stabilitu, některé čisté IL nejsou schopny v GC dostatečně rozlišit některé organické sloučeniny od jejich směsí. Ve snaze zvýšit selektivitu těchto IL vůči alkoholům a aromatickým sloučeninám, byly smíchány a zkoumány dvě IL. Konkrétně šlo o 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid a jeho chloridový analog. Ukázalo se, že směs těchto dvou iontových kapalin v hmotnostním poměru 1:3 - bis(trifluormethylsulfonyl)imid:chloridu má 11 krát vyšší retenční schopnost pro alkoholy s krátkým řetězcem než 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid [38,74].

Dalšího navýšení selektivity stacionárních fází na bázi IL je možno dosáhnout jejich smísením s konvenčními SP. Byla srovnávána selektivita dikationické iontové kapaliny 1,9-di-(3-vinylimidazolium)nonanu bis[(trifluormethyl)sulfonyl]imidátu se smíšenou SP při separaci esenciálních olejů. Smíšená SP obsahovala výše uvedenou dikationickou IL, monokationickou IL - 1-vinyl-3-nonylimidazolium bis[(trifluormethyl)sulfonyl]imidát a konvenční polysiloxanovou SP. Získané výsledky ukázaly, že smíšená SP měla lepší selektivitu pro polární i nepolární analyty obsažené v esenciálních olejích než jakákoliv z jednotlivých SP obsažených ve smíšené SP [38,65].

3.7 Srovnání komerčně dostupných iontových kapalin a běžně používaných stacionárních fází v GC analýze

Tato kapitola se věnuje srovnání sedmi IL komerčně vyráběnými firmou Sigma-Aldrich (Tab. 2) s konvenčně užívanými stacionárními fázemi. Srovnání životnosti kolon potažených iontovou kapalinou (SLB-IL59) a konvenční polyethylenglykolové

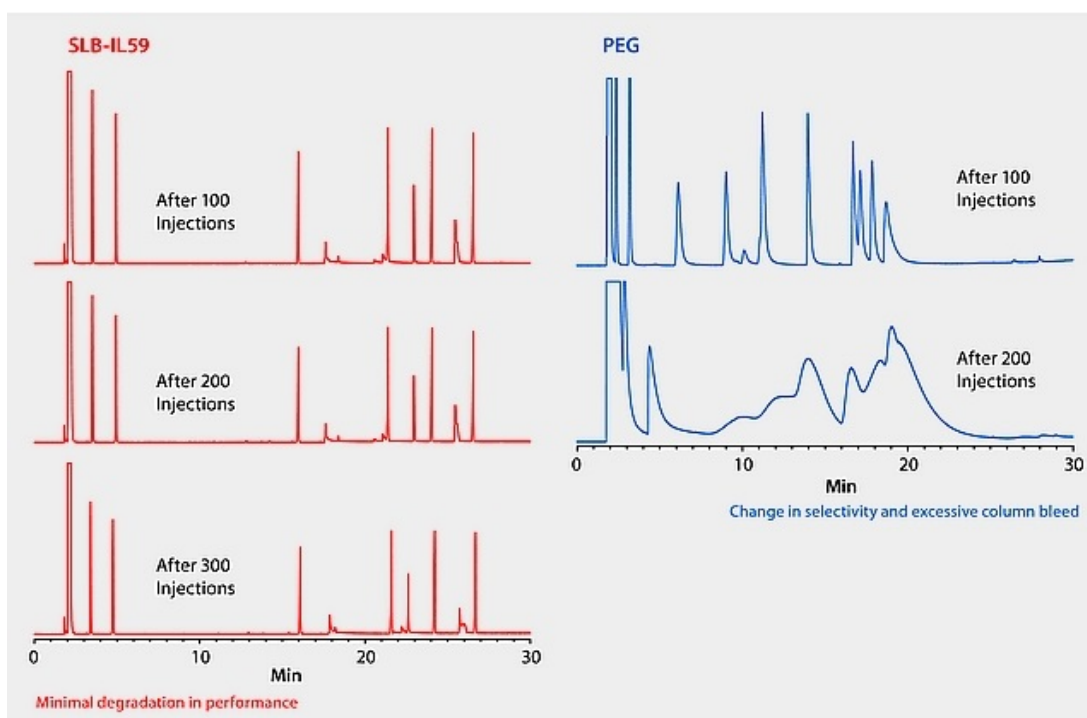
(PEG) SP je znázorněno na (Obr. 20). Porovnání polarit a maximálních provozních teplot komerčně dostupných iontových kapalin a běžných SP je uvedeno na (Obr. 21).

SLB-IL59 je polárnější než PEG stacionární fáze a je schopna separace analytů za vyšších teplot než PEG kolona. Je vhodnou SP k analýze polychlorovaných bifenylů (PCB), polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH), nenasycených methylesterů mastných kyselin, ethylesterů mastných kyselin, nitrosaminů, anilinů, sloučenin obsahujících síru, terpenů, potravinářských olejů a izomerů xylenu. Ve farmacii je tato IL vhodná k analýze antihistaminik, sympatomimetik, benzodiazepinů a omega 3 a 6 mastných kyselin. SLB-IL59 má dvě modifikované verze. První je SLB-IL60. Tato IL je výbornou alternativou k existujícím PEG fázím. Je vhodnou SP k zapojení do multidimenzionální chromatografie. Oproti SLB-IL59 je navíc vhodná k separaci alkoholů, ketonů, aminů, esterů a etherů. Druhou modifikovanou IL uvedenou na trh v roce 2010 je SLB-IL61. Oproti SLB-IL59 je inertnější díky zavedení trifluormethylsulfonátové skupiny do kationtu IL. Je dobrou volbou pro analýzu neutrálních a mírně bazických analytů [75-78].

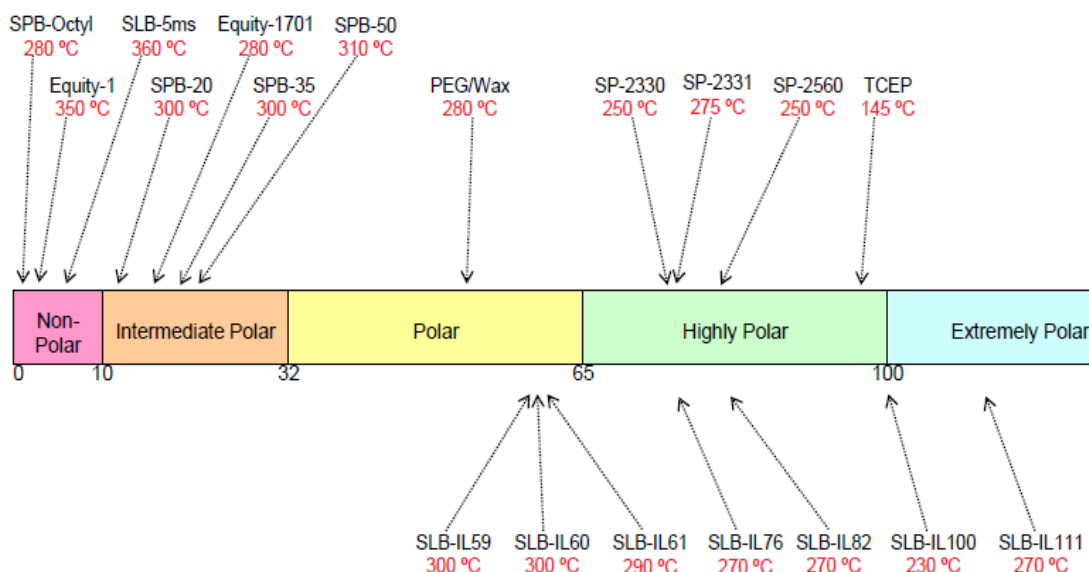
SLB-IL76 je stacionární fáze poskytující unikátní selektivitu oproti SP s podobnou polaritou. SLB-IL82 je dobrou volbou pro analýzu neutrálních a bazických analytů. SLB-IL100 je celosvětově první komerčně dostupnou IL využívanou v GC. Její selektivita je téměř identická jako u konvenční 1,2,3-tris[2-kyanoethoxy]propanové (TCPE) stacionární fáze. SLB-IL100 je ale oproti TCPE schopna separace za vyšších teplot. SLB-IL100 je dobrou volbou pro analýzu neutrálních a polarizovatelných analytů. SLB-IL111 je extrémně polární kolona, jejíž selektivita je ortogonální k nepolárním a středně polárním fázím. Je vhodná k separaci methylesterů mastných kyselin (FAMES), PCB, terpenů a olejů používaných v potravinářství. Též je vhodná k zapojení jako polárnější kolona v multidimenzionální chromatografii [79-82].

Tabulka 2. Obchodní názvy komerčně dostupných iontových kapalin.

Obchodní název	Iontová kapalina
SLB-IL59	1,12-Di(tripropylfosfonium)dodekan bis(trifluormethylsulfonyl)imid
SLB-IL60	1,12-Di(tripropylfosfonium)dodekan bis(trifluormethylsulfonyl)imid
SLB-IL61	1,12-Di(tripropylfosfonium)dodekan bis(trifluormethylsulfonyl)imid trifluormethylsulfonát
SLB-IL76	Tri(tripropylfosfoniumhexanamido)triethylamin bis(trifluormethylsulfonyl)imid
SLB-IL82	1,12-Di(2,3-dimethylimidazolium)dodekan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
SLB-IL100	1,9-di(3-vinyl-imidazolium)nonan bis(trifluormethyl)sulfonylimidát
SLB-IL111	1,5-Di(2,3-dimethylimidazolium)pentan bis(trifluoromethylsulfonyl)imid



Obr. 20. Porovnání degradace kolon SLB-IL59 a PEG při použití QA testovací směsi [83].



Obr. 21. Srovnání polarit a maximálních teplot, při kterých jsou komerčně dostupné iontové kapaliny a běžné stacionární fáze použitelné [84].

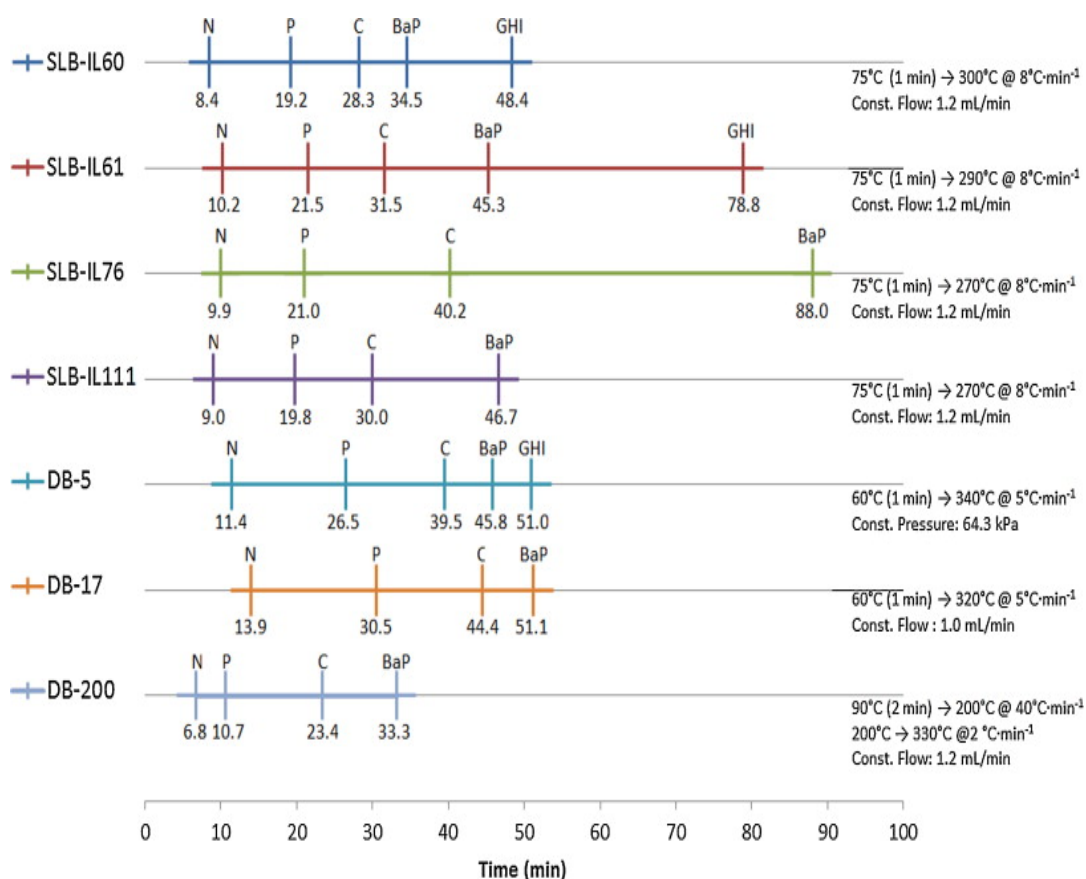
3.7.1 Alkylované polycyklické aromatické uhlovodíky a alkylované polycyklické aromatické heterocykly obsahující síru

Bylo srovnáno retenční chování čtyř komerčních IL a tří polydimethylsiloxanových SP (Tab. 3) při separaci alkylovaných polycyklických aromatických uhlovodíků a alkylovaných polycyklických aromatických heterocyklů obsahujících síru (PASH) z uhlénoho dehtu. PASH jsou běžné polutanty z fosilních paliv. Patří sem 2-5ti kruhové aromáty obsahující síru (např. benzothiofeny, dibenzothiofeny) a jejich alkylované homology. PASH se vyznačují širokým rozmezím těkavostí a polarit a často koelují s ostatními analyty na běžně používaných nepolárních stacionárních fázích [85].

Bylo zjištěno, že při separaci na SLB-IL111 PAH a PASH koeluovali nejméně. I na ostatních IL měly oproti polydimethylsiloxanovým SP PAH a PASH méně koelucí. Nevýhodou SLB-IL111 je její nižší maximální provozní teplota (270°C). Nízko těkavé analyty jako jsou benzo[*g,h,i*]perylene a 2-methylnafto[2,1-*b*]thiofen (Obr. 22) nejsou na ní v daném čase separovány. Nicméně u menších a těkavějších PAH a PASH má dobré separační vlastnosti. V daném čase se nepodařilo separovat benzo[*g,h,i*]perylene ani na SLB-IL76, DB-17 a DB-200. Tento analyt separovaly jen DB-5, SLB-IL60 a SLB-IL61. SLB-IL60 je z uvedených IL teplotně nejstabilnější [85].

Tabulka 3. Relativní polarity a maximální provozní teploty použitých iontových kapalin a konvenčních stacionárních fází: DB-5 = 5%-Fenyl/95%-dimethyl polysiloxan; DB-17 = 50%-Difenyl/50%-dimethyl polysiloxan; DB-200 = 35%-Trifluorpropyl/65%-dimethyl polysiloxan [85].

Komerční název	Relativní polarita	Max. provozní teplota
SLB-IL60	60	300
SLB-IL61	61	290
SLB-IL76	76	290
SLB-IL111	111	270
DB-5	5	360
DB-17	17	360
DB-200	≈35	320

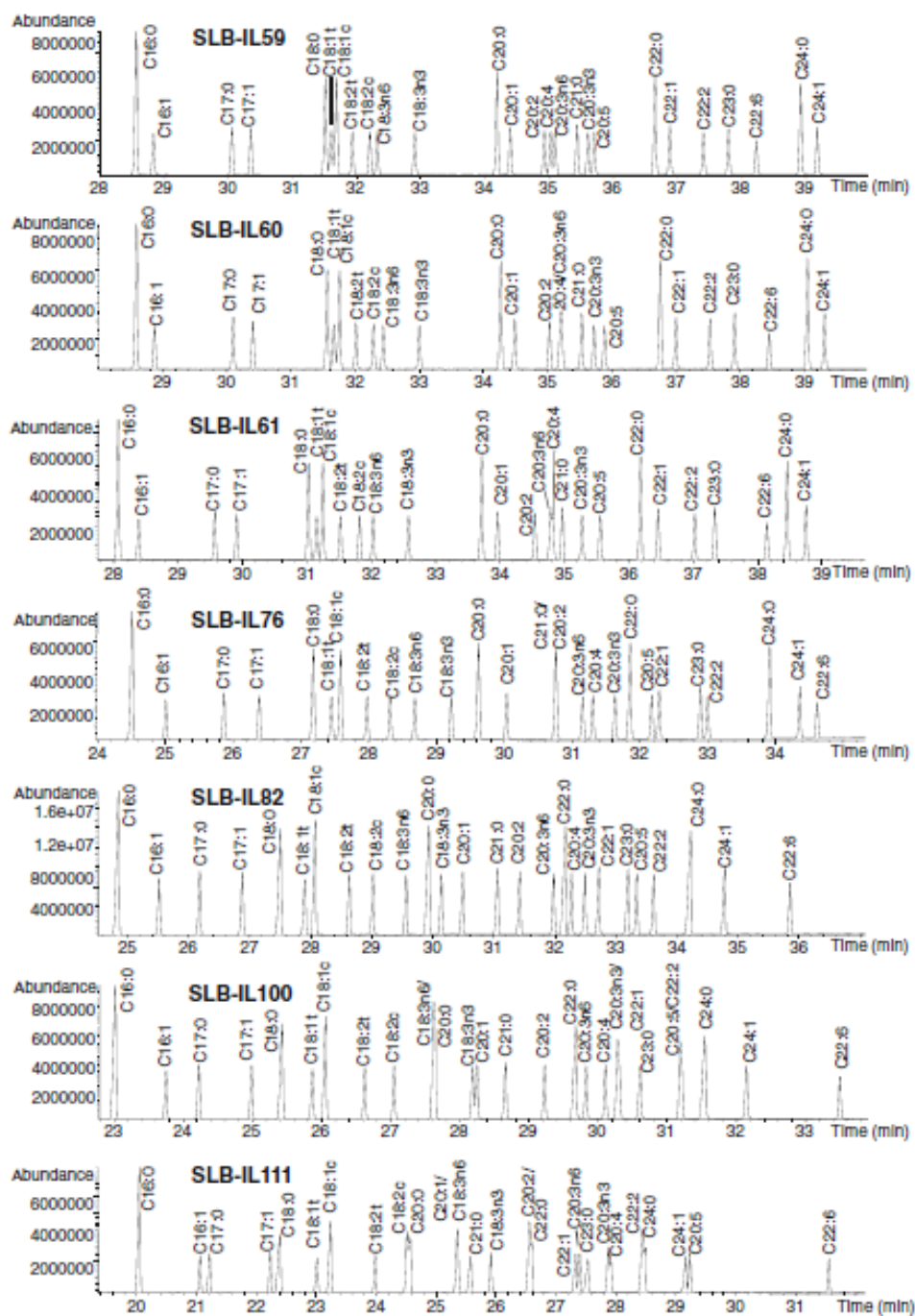


Obr. 22. Separace PAH: N = naftalen; P = fenantren; C = chrysen; BaP = benzo[a]pyren; GHI = benzo[g,h,i]perylene [85].

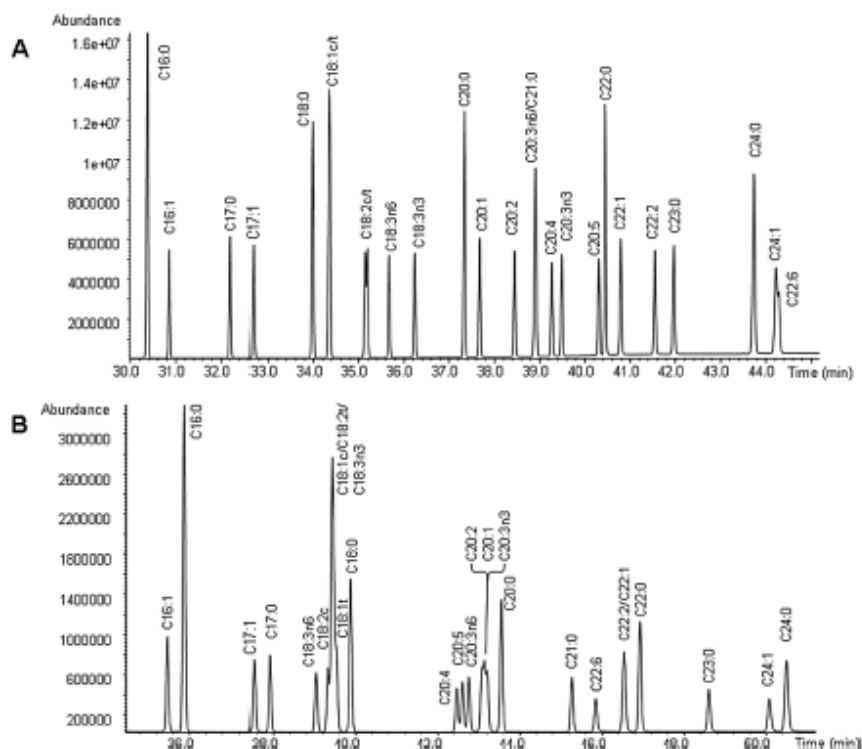
3.7.2 Methylestery mastných kyselin

Zastoupení jednotlivých mastných kyselin (MK) v potravě má vliv na lidské zdraví. Ačkoliv se na obezitu, diabetu a kardiovaskulárních onemocněních podílí i genetické predispozice, obsah a typ jednotlivých mastných kyselin v dietě má též vliv na rozvoj těchto onemocnění. Některé tuky hrají pozitivní úlohu v biochemických procesech a umožňují uplatnění vitamínům rozpustným v tucích. Naproti tomu existují tuky, které biochemické procesy ovlivňují negativně, nebo se akumulují v kardiovaskulárním systému, což vede ke zdravotním problémům. Mastné kyseliny se v GC separují převážně v esterifikované formě. Je to dáno tím, že volné MK jsou obtížně analyzovatelné pro jejich vysokou polaritu. Navíc aby bylo možno rozeznat drobné rozdíly v nenasycených MK, je zapotřebí neutralizace jejich karboxylové funkční skupiny [86].

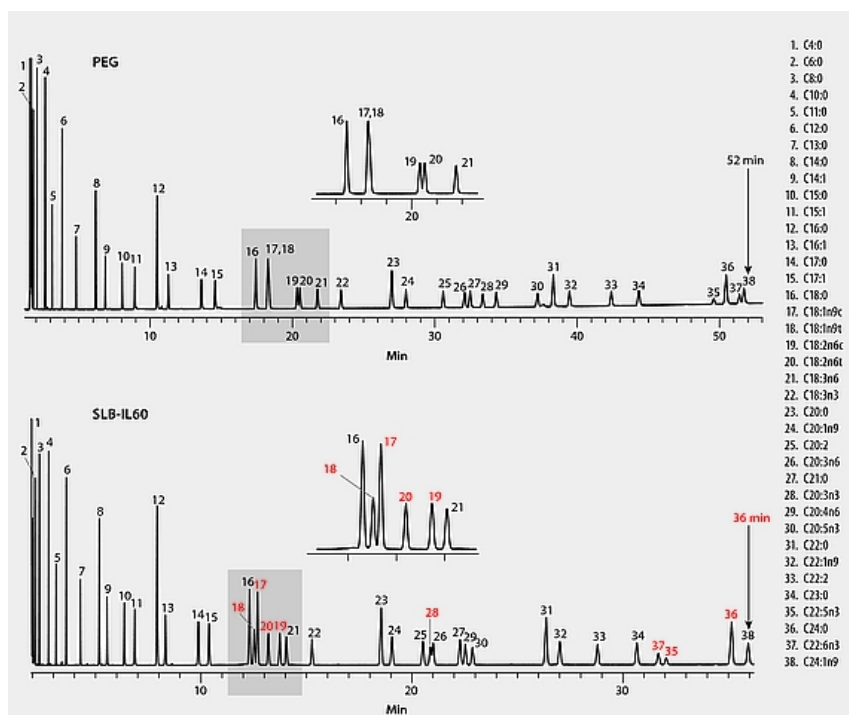
Při separaci komplexního vzorku C4-C24 FAMES s různým stupněm nasycenosti bylo srovnáno sedm komerčních IL (Obr. 23) a dvě konvenční SP-polární PEG a nepolární 5% fenylmethylpolysiloxanová SP (Obr. 24). Ukázalo se, že eluční pořadí na SLB-IL59, SLB-IL60 a SLB-IL61 bylo identické s výjimkou párů píků C20:4n6 a C20:3n6 které na SLB-IL60 koeluovali a na SLB-IL61 se eluovali v obráceném pořadí. U SLB-IL76, SLB-IL100 a SLB-IL111 byla také pozorována koeluce některých FAMES. Kompletní separace všech 37 vzorků proběhla pouze na SLB-IL82. Na PEG i 5% fenylmethylpolysiloxanové SP FAMES koeluovali, ačkoliv na polární PEG SP bylo koelucí méně. Nevýhodou 5% fenylmethylpolysiloxanové SP byl delší retenční čas. Obecně se prokázalo, že s rostoucí polaritou SP se retenční časy zkracovaly, přičemž nenasycené FAMES byly zadržovány silněji než nasycené. Obdobně byla srovnána SLB-IL60 a PEG SP. Z (Obr. 25) je patrné, že SLB-IL60 byla oproti PEG SP schopna rychlejší separace FAMES (o více než čtvrt hodiny) a bylo na ní nižší množství koelucí FAMES [87,88].



Obr. 23. Separace FAMEs ze standardu. Pro lepší přehlednost začátek chromatogramu na analytu C16:0 [87].

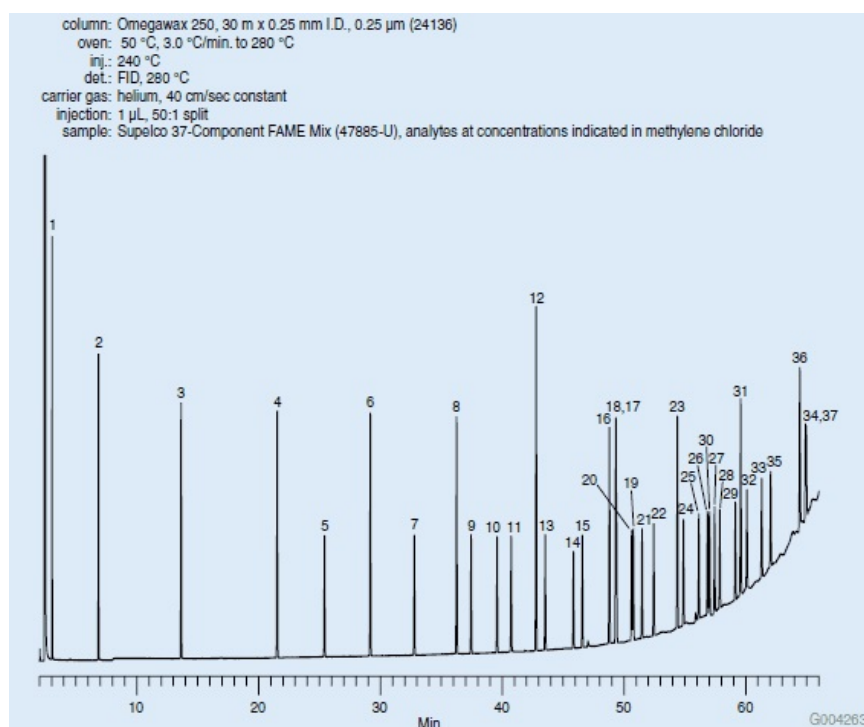


Obr. 24. Separace stejných FAMES jako na Obr. 23 s použitím polární polyethylenglykolové stacionární fáze ES Stabilwax MS (A) a nepolární 5% fenylmethylpolysiloxanové Rxi-5MS fáze (B). Začátek pro přehlednost analytem C16:0 [87].

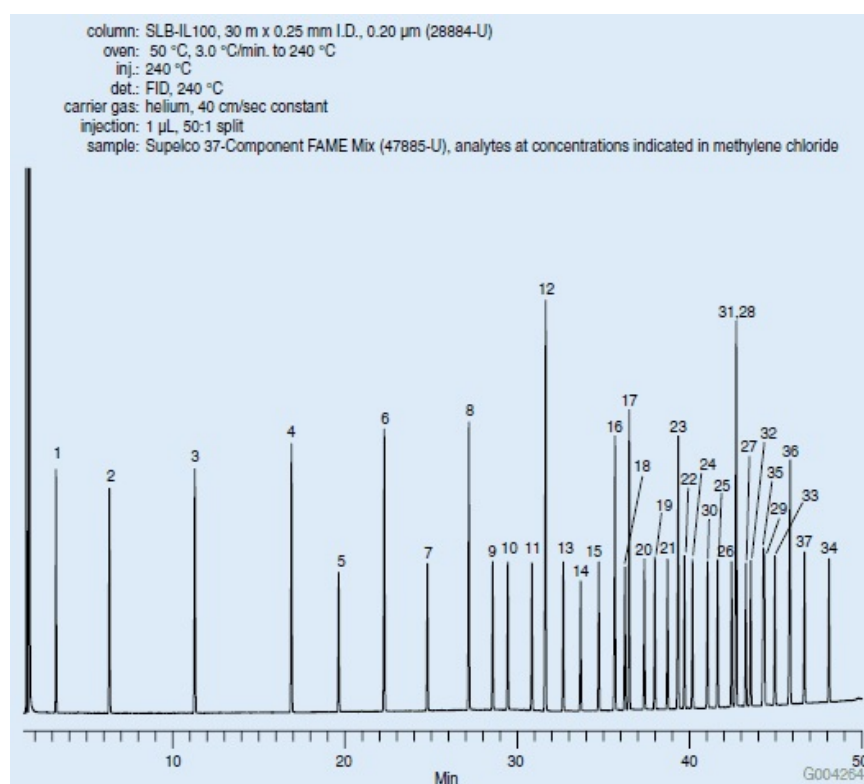


Při srovnání SLB-IL100 a PEG SP a se potvrdilo, že na PEG SP se FAMES eluovaly především dle délky řetězce a míry nasycenosti. Její nevýhodou bylo, že nedokázala rozlišit všechny geometrické izomery. Např. docházelo ke koelucím C18:1n9 cis a trans izomerů. Z (Obr. 26) je patrné výrazné krvácení PEG SP při vyšších teplotách v porovnání se SLB-IL100. SLB-IL100 díky své větší polaritě oproti PEG SP méně zadržuje FAMES. SLB-IL100 má též oproti PEG rozdílné eluční pořadí, kdy eluuje nasycené FAMES před nenasyčenými (C:21:0 je eluována před C20:2 a C20:3n6). Výhodou SLB-IL100 je, že dokáže separovat geometrické izomery C18:1n9 (Obr. 27). SLB-IL100 a PEG SP byly též použity k separaci FAMES v biodieselu. Biodiesel je směs methyl nebo ethylesterů MK získaných z biologických materiálů, jako jsou rostlinné oleje a živočišné tuky. Největší výhodou SLB-IL100 byl kratší eluční čas. Tato iontová kapalina separovala FAMES o více než čtvrt hodiny rychleji než PEG SP (Obr. 28) [89,90].

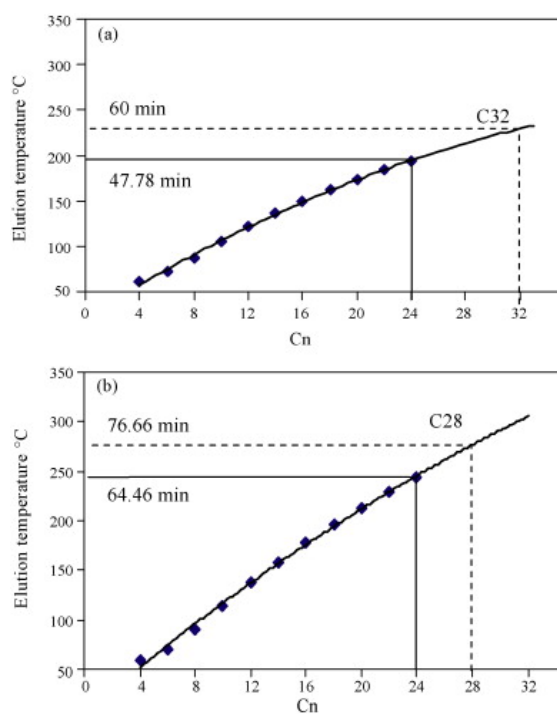
SLB-IL100 byla též srovnána se 100% kyanopropylsiloxanovou (CPS) stacionární fází, komerčně označovanou SP-2560 nebo CP-Sil 88. Tato SP je běžně používána k separaci cis a trans izomerů FAMES. Při separaci 22 izomerů C18:1, C18:2 a C18:3 byla SLB-IL100 oproti CPS lepší alternativou s menším množstvím koelucí. Viz (Obr. 29). Obdobně při separaci šesti cis izomerů methylesterů kyseliny eikosanové (C20:1) dokázala SLB-IL100 separovat izomery C20:1n13 a 20:1n11, které na CPS koeluovaly. Díky schopnosti SLB-IL100 separovat izomery C20:1n13 bylo možno rozlišit olej z pacifického a atlantického sledě. SLB-IL100 byla též srovnána s CPS a PEG SP při separaci FAMES ze směsi pozičních izomerů kyseliny dokosenové (C22:1). SLB-IL100 dokázala při 170°C separovat všech pět pozičních izomerů za 24 minut v elučním pořadí: C22:1n-15, C22:1n-13, C22:1n-11, C22:1n-9, C22:1n-7. CPS a PEG SP nedokázaly separovat C22:1n-15, C22:1n-13 a C22:1n-11. Analýza rybí dokosenové kyseliny též prokázala, že C22:1n-13 není vždy minoritně zastoupeným izomerem [91-93].



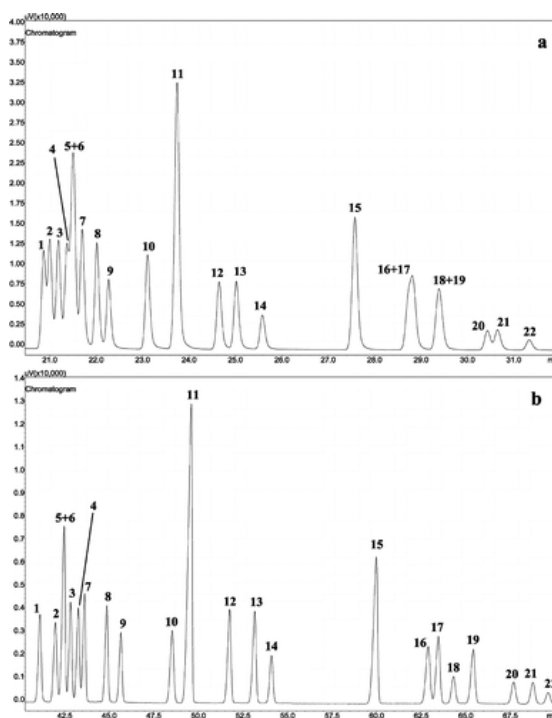
Obr. 26. Separace FAMEs na PEG koloně [90].



Obr. 27. Separace FAMEs na SLB-IL100 koloně [90].



Obr. 28. Separace FAMEs pomocí SLB-IL100 (a) a PEG (b) stacionárních fází. Na ose x je počet uhlíků analytu. Separovalo se do C₂₄, Pro víceuhlíkaté FAMEs je zobrazena křivka průběhu potenciální separace do maximální provozní teploty dané kolony. Osa y vyjadřuje teplotu [89].



Obr. 29. Separace FAMEs ze směsi pomocí SP-2560 (a), SLB-IL100 (b) [91].

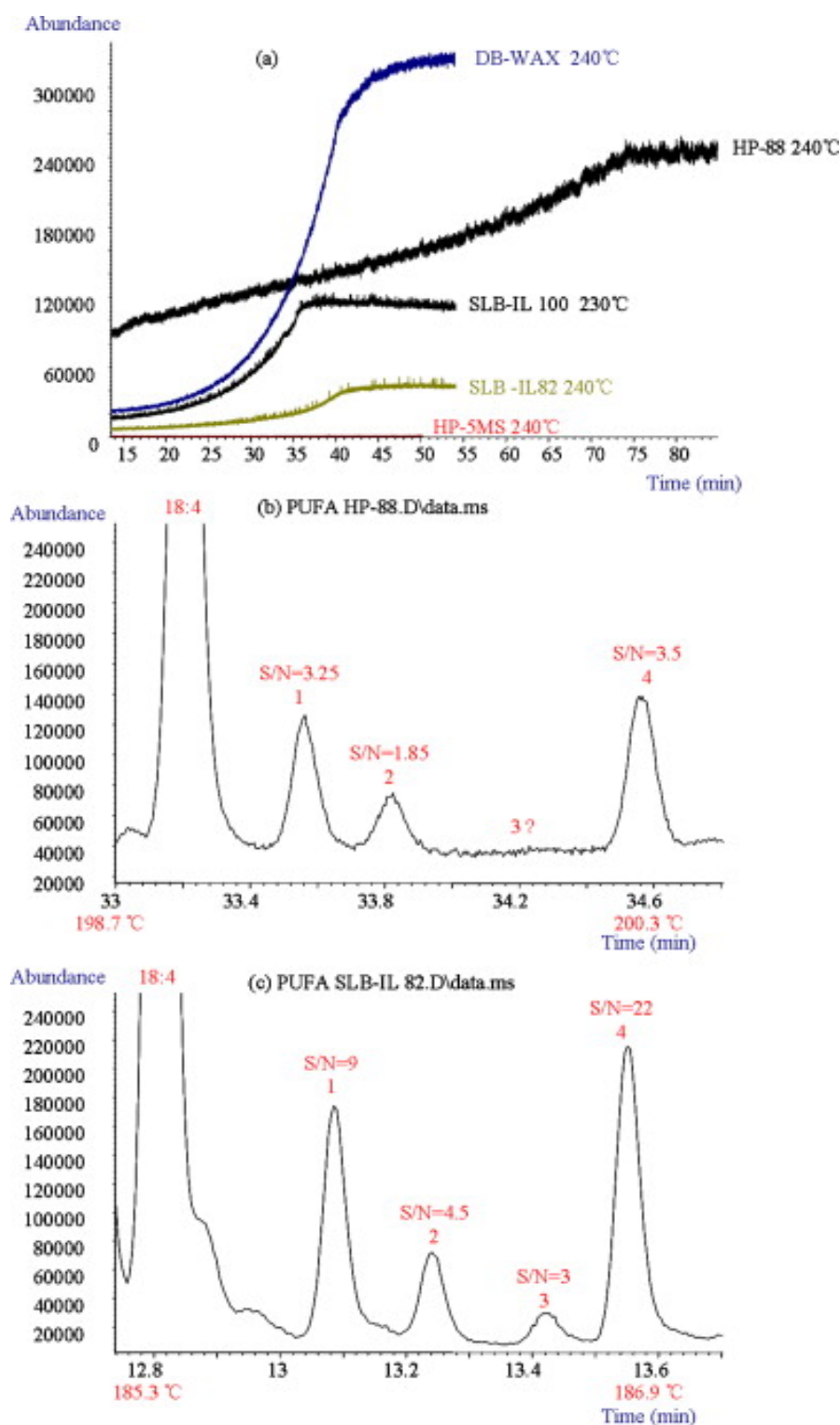
SLB-IL111 byla srovnána se 100% CPS. Zjevná výhoda SLB-IL111 se projevila v separaci cis a trans izomerů C18:1 mastných kyselin, kde u CPS docházelo ke koeluci. SLB-IL111 byla též lepší pro separaci izomerů kyseliny linolové a kyselin (C16:1, C18:3 a C20:1) lišících se polohou a uspořádáním dvojných vazeb. Nicméně její nevýhoda oproti CPS byla, že delší nasycené MK eluovala dohromady s nenasycenými MK obsahujícími jednu dvojnou vazbu. Obdobně byla srovnána SLB-IL111 a CPS, ale tentokrát byl k analýze použit komplexnější vzorek z mléčného tuku. Mléčný tuk byl vybrán, neboť obsahuje většinu FAMES nacházející se v jídle. Výjimku tvoří pouze FAMES obsažené v rybích nebo mořských produktech. SLB-IL111 poskytovala lepší separaci celkového mléčného tuku. Navíc se projevila výhodněji v separaci nízkouhlíkových nasycených mastných kyselin od MK s jednou dvojnou vazbou. Též byla lepší v separaci FAMES lišících se polohou a geometrickým uspořádáním dvojně vazby [94,95].

Při separaci polynenasycených FAMES z mořských řas byly porovnány tři neiontové SP: 5% fenyl 95% methylpolysiloxan (HP-5MS), 88% kyanopropyl-arylpolysiloxan (HP-88), 100% PEG (DB-WAX) a iontové kapaliny SLB-IL82 a SLB-IL100. Byla též testována krvácivost těchto kolon dle postupu navrženého výrobcem [96].

Nejnižší krvácivost byla pozorována u nepolární HP-5MS kolony. SLB-IL82 měla nejnižší krvácivost mezi zkoušenými polárními kolonami a SLB-IL100 vykazovala nižší krvácivost než DB-WAX a HP-88, i když je její maximální provozní teplota pouze 230°C (Obr. 30(a)) [96].

Srovnání polárních kolon HP-88 (analyty eluovány při 200°C) a SLB-IL82 (analyty eluovány při 186°C) je zobrazeno na (Obr. 30.(b) a (c)). Separace na HP-88 a SLB-IL100 probíhá podobně, ale základní linie je jasně nižší a s menším šumem u kolony s IL. (U HP-88 pík číslo 3 nebyl vůbec detekován) [96].

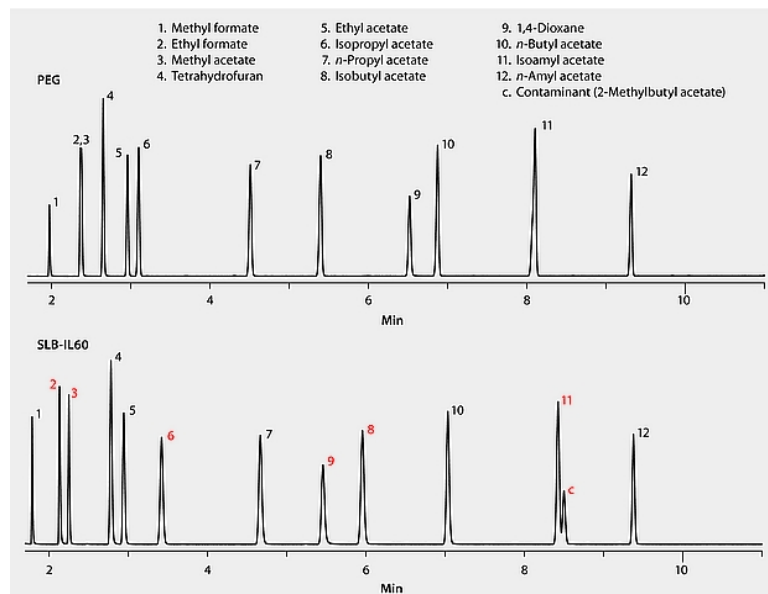
Jelikož DB WAX neumožňuje separaci cis a trans MK, byly pro separaci nasycených, mono-, di- a polynenasycených FAMES použity zbylé SP – nepolární HP-5MS, polární HP-88 a iontové kapaliny SLB-IL82 a SLB-IL100. Nepolární SP dokázala dobře separovat FAMES dle počtu uhlíků, ale špatně separovala nenasycené MK. Ostatní vysoce polární SP umožňovaly separaci i MK lišících se polohou a geometrickým uspořádáním dvojných vazeb. SLB-IL82 dokázala separovat všechny analyty během 20 minut. SLB-IL100 i HP-88 některé FAMES koeluovala. SLB-IL 100 eluovala všechny analyty za 16 minut a HP-88 za 55 minut [96].



Obr. 30. Srovnání krvácení naprázdno běžících kolon za daných podmínek s příslušnými konečnými teplotami (a). Srovnání částí chromatogramů (eluční okno C18:4) při separaci FAMES kolonami HP-88 (b) a SLB-IL82 (c) [96].

3.7.3 Estery a ethery

SLB-IL60 a PEG SP byly použity k analýze dvanácti esterů a etherů. SLB-IL60 oproti PEG SP dokázala separovat ethylformiát a methylacetát (Obr. 31 analyty 2 a 3). Navíc SLB-IL60 prokázala i zastoupení kontaminantu (pík c) [97].



Obr. 31. Srovnání separací esterů a etherů na SLB-IL60 a PEG stacionárních fázích [97].

3.7.4 Polychlorované a polybromované bifenyly, pesticidy obsahující organický chlor

Při srovnání separací PCB iontovými kapalinami a nepolární 95% methyl 5% fenylpolysiloxanovou kolonou (DB-5) se ukázalo, že SLB-IL111 je vůči DB-5 ortogonální. Díky tomu by SLB-IL111 mohla najít uplatnění v GCxGC analýze PCB [98].

Při separaci pesticidů obsahujících organický chlor a polybromovaných bifenyly se ukázalo, že u většiny testovaných IL se několik analytů po injektování nezobrazilo. Pravděpodobně to bylo díky degradaci vzorků na kolonách, nebo díky silnému adsorbčnímu účinku. Jediná kolona, která separovala zmíněné analyty, byla SLB-IL60. Tato kolona měla i relativně nízké krvácení [98].

3.7.5 Nitrosaminy

N-nitrosaminy jsou potenciální lidské kancerogeny a mutageny obsažené v jak pitné, tak odpadní vodě. Jedná se o sloučeniny s poměrně vysokou polaritou. K jejich

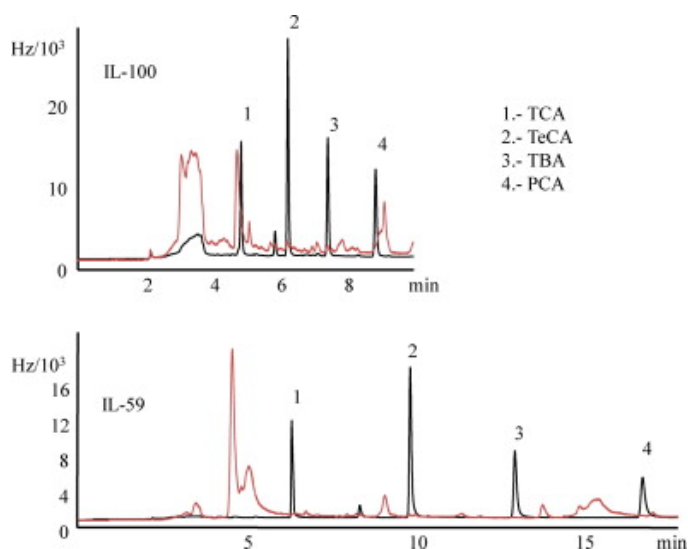
analýze byly použity čtyři iontové kapaliny SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL82 a SLB-IL111. SLB-IL111 i kyanopropylfenylsiloxanová SP separovala na základní linii všech sedm analyzovaných nitrosaminů. Výhodou SLB-IL111 byl oproti kyanopropylfenylsiloxanové SP kratší eluční čas [99].

3.7.6 Kofeinové metabolity

SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL82 a SLB-IL111 byly testovány k separaci a kvantifikaci vysoce polárních kofeinových metabolitů, jako jsou teofylin, teobromin, kofein a 1,7-dimethylxantin. Jako referenční polární stacionární fáze byla použita PEG SP (Sulpecowax) a jako referenční nepolární SP byl použit 5% difenyl 95% dimethylpolysiloxan (X-5MS). Z iontových kapalin dokázala separovat všechny metabolity pouze SLB-IL59 a SLB-IL111, přičemž jen SLB-IL59 poskytovala vhodnou symetrii píků. Referenční kolona X-5MS též dokázala separovat všechny testované analyty, ale obdobně jako u SLB-IL111 symetrie píků byla nižší než u SLB-IL59 [99].

3.7.7 Haloanisoly z vína

Přítomnost haloanisolů ve víně je problematická, neboť mají vliv na aroma vína. Byla testována separace čtyř haloanisolů na čtyřech IL rozdílných polarit. Jednalo se o extrémně polární SLB-IL100, vysoce polární SLB-IL76 a středně polární SLB-IL61 a SLB-IL59. Nejlepší separace haloanisolů od matrice byla na SLB-IL59 (Obr. 32) [100].



Obr. 32. Srovnání separace haloanisolů ze vzorku vína s použitím SLB-IL100 a SLB-IL59. Červená křivka znázorňuje vzorek vína, černé píky haloanisoly [100].

3.7.8 Benzothiazoly a benzotriazoly

Benzothiazoly a benzotriazoly jsou ve vodě rozpustné sloučeniny. Jedná se o polární, hojně používané látky, které našly uplatnění v průmyslových procesech i jako součást výrobků pro domácnost. Používají se jako urychlovače vulkanizace při výrobě gumových produktů. Též slouží jako inhibitory koroze, například jako součást mycích prostředků do myček na nádobí. Nevýhodou benzothiazolů a benzotriazolů je jejich rezistence vůči biodegradaci. Rizikový je jejich výskyt v odpadních vodách, neboť i v malých koncentracích mají negativní vliv na život vodních organismů [101].

V této studii bylo srovnáno pět iontových kapalin: SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL76, SLB-IL82 SLB-IL111 a běžně pro separaci těchto analytů používaná polární PEG SP (Supelcowax10). Nejlépe z testovaných SP dopadla SLB-IL59, která při vysoké symetrii píků dokázala eluovat všechny analyty. Její výhodou byl i krátký čas potřebný k analýze a nízká krvácivost kolony. Nevýhodou PEG SP byla vyšší krvácivost a horší diagnostika jednotlivých analytů. Kdyby byla použita nepolární kolona jako je 5% difenyl 95% dimethylpolysiloxanová SP, zase by docházelo k nižší retenci a zhoršila se selektivita vůči jednotlivým analytům [101].

3.7.9 Alkylfosfáty z ropných produktů

Alkylfosfáty jsou v průmyslu používány ke zvýšení viskozity olejovitých kapalin. Jako kontaminanty jsou ale nežádoucí. Bylo srovnáno retenční chování alkylfosfátů s rozdílnou délkou a větvením alkylových řetězců na čtyřech iontových kapalinách: SLB-IL61, SLB-IL82, SLB-IL100 a SLB-IL111 a konvenční 5% fenyl 95% methylpolysiloxanové (Rtx-5, výrobce Restek) stacionární fázi [102].

U SLB-IL82 SLB-IL100 a SLB-IL111 byl za nižších teplot trihexylfosfát eluován dříve než trioktylfosfát. Za vyšších teplot bylo toto eluční pořadí opačné. Jako nejselektivnější stacionární fáze k separaci alkylfosfátů se ukázala být SLB-IL100. Ostatní použité IL byly selektivnější pro alkylfosfáty s kratšími řetězci, zatímco pro separaci trioktylfosfátů byla lepší Rtx-5 SP. Je to dáno tím, že s rostoucí délkou alkylových řetězců vzrůstá hydrofobní podstata molekul a tudíž roste jejich afinita k nepolární Rtx-5 stacionární fázi. Kombinace Rtx-5 v první dimenzi a SLB-IL100 v druhé dimenzi je nadějná pro separaci alkylfosfátů v GCxGC chromatografii [102].

3.7.10 Polychlorované dibenzo-p dioxiny a dibenzofurany

Bylo zkoumáno separační chování na 22 stacionárních fázích a jejich kombinacích při analýze 136 analytů polychlorovaných dibenzo-p dioxinů a dibenzofuranů (PCDD/Fs). V jednoduché GC byly použity tři IL: SLB-IL61, SLB-IL76 a SLB-IL111 a srovnány s jednou krystalovou SP: Dimethyl 50% tekutý krystal (LC-50 výrobce Restek), jednou chirální SP: 14% kyanopropylfenyl 86% dimethylpolysiloxan modifikovaný cyklodextrinem β DEX (výrobce Restek) a jednou nízkokrvácivou nepolární SP: DB-XLB (výrobce Agilent). Nejlépe z těchto SP dopadla SLB-IL61, která dokázala separovat 106 ze 136 analytů. Velmi dobře si počínala i SLB-IL111, která separovala 100 ze 136 kongenerů [103].

K separaci dalších kongenerů PCDD/Fs byla použita multidimenzionální chromatografie. Zapojením SLB-IL61, SLB-IL111 s DB-XLB, LC-50 nebo DB-225 v třidimenzionální chromatografii došlo k téměř kompletní profilaci všech vzorků. Velmi vhodné bylo i zapojení SB-smectic kolony, ta ale není v současnosti komerčně dostupná. Separace 136 kongenerů PCDD/Fs se zapojením IL významně ulehčila. Nicméně je prostor pro další vylepšení použitých IL. Vhodné by bylo navýšení jejich stability a zkrácení retenčních časů. Nevýhodou při analýze PCDD/Fs bylo, že u některých vysoce chlorovaných a stericky chráněných analytů docházelo při separaci na IL k dehalogenaci [103].

3.7.11 Chlorbenzeny z půdy

Chlorbenzeny jsou používány jako deodoranty, fumiganty, odmašťovadla, insekticidy a defolianty. Jsou uvolňovány do prostředí, což má negativní vliv na život rostlin a živočichů. Pro separaci chlorbenzenů byly použity čtyři iontové kapaliny: SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL82, SLB-IL100 a byly srovnány s běžně používanou stacionární fází HP-5. Jako nejvhodnější SP pro separaci chlorbenzenů byla SLB-IL82, na níž měly chlorbenzeny nejméně koelucí a nejostřejší píky [104].

3.7.12 Látky z esenciálních olejů

Esenciální oleje jsou používány v průmyslových odvětvích, kde slouží k ovlivňování chutě a vůně výrobků. Těková složka esenciálních olejů bývá složená ze stovek sloučenin. Především se jedná o monoterpeny, sekviterpeny a jejich oxidovaná analoga. Při jejich separaci byla porovnána SLB-IL59 s nepolárním silfenylenovým

polymerem, což je ekvivalent poly(5% difenyl 95% dimethylsiloxanové) SP a středně polární PEG SP [105].

Výhodou SLB-IL59 byla oproti PEG SP větší provozní teplota. Na SLB-IL59 též docházelo k rychlejší eluci monoterpenových a sekviterpenových uhlovodíků a alkoholů. Monoterpenové estery a aldehydy byly eluovány v podobných časech jako na PEG SP. U nepolárního silfenylenového polymeru docházelo u některých analytů ke koeulucím. Tato SP též měla rozdílné eluční pořadí terpenů oproti polárním fázím (Obr. 33) [105].

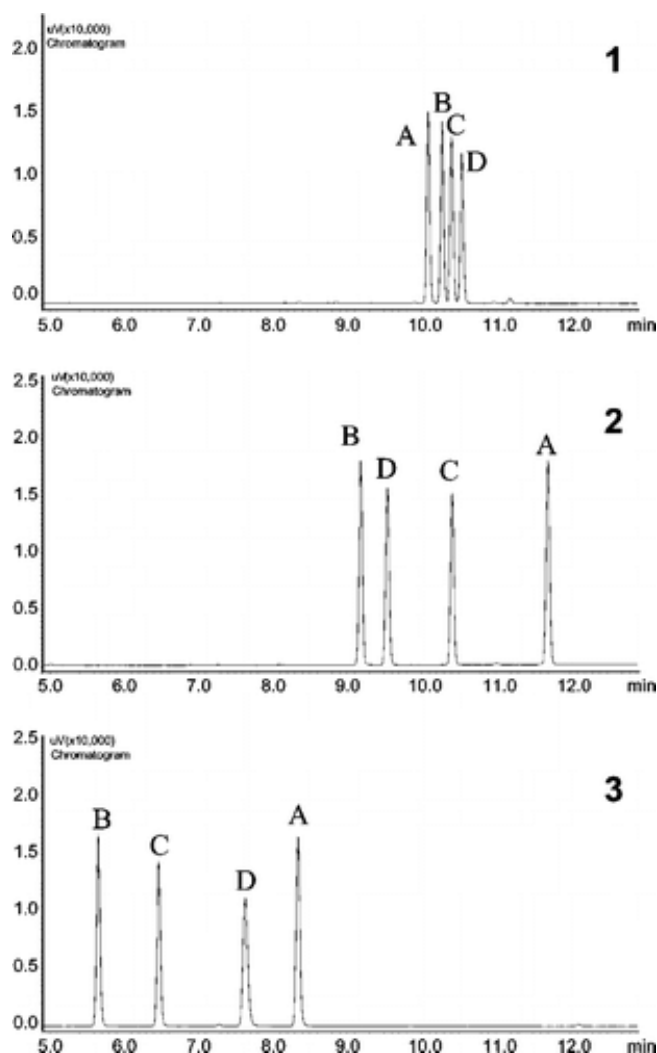
3.7.13 Látky z esenciálních olejů včetně alergenů a pesticidů

Byla testována separace esenciálních olejů (mátového a vetiverového) včetně očekávaných alergenů a pesticidů. K analýze byly použity čtyři iontové kapaliny: SLB-IL59, SLB-IL60, SLB-IL61, SLB-IL82 a srovnány s běžně používanými SP: 5% fenyl-95% methylsiloxanovou SP (SE-52), 14% kyanopropyl 86% polysiloxanovou SP (OV-1701) a polyethylenglykolovou SP (PEG) [106].

Analýza 29 vybraných alergenů zastoupených dle různého chemického složení, těkavostí a polarit ukázala, že látky na SLB-IL59 měly širší píky než na výše uvedených kolonách. Navíc píky byly asymetrické. SLB-IL82 měla užší píky než SLB-IL59, ale bylo u ní pozorovatelné značné chvostování. Nejlépe ze zkoušených iontových kapalin dopadla SLB-IL60, která se v separační efektivitě rovnala OV-1701 a měla nižší chvostování píků než SLB-IL61 [106].

K analýze osmi pesticidů o různém složení (sloučeniny s organickým chlorem, fosforem, triazoly, fenylamidy a dikarboxyimidy) byly použity SLB-IL59, SLB-IL60, SLB-IL61, SLB-IL82, SLB-IL100 a SLB-IL111. SLB-IL82 měla největší šířku píků a největší chvostování. SLB-IL100 a SLB-IL111 nejlépe eluovaly polárnější molekuly při teplotách kolem 150°C. Celkově nejlépe dopadla SLB-IL60, která dokázala separovat i nízko těkavé analyty [106].

SLB-IL61 dokázala nejlépe separovat součásti mátového oleje na základní linii. SLB-IL59 a především SLB-IL60 dokázaly velmi účinně separovat analyty s uhlovodíkovými, alkoholovými, dialkoholovými, ketonovými a karboxylovými skupinami z vetiverového oleje [106].



Obr. 33. Eluční pořádek terpenů z esenciálních olejů. Stacionární fáze: SLB-5ms (1), PEG (2), SLB-IL59 (3). Analyty: p-cymen (A), limonen (B), β -ocimen (C), 1,8 cineol (D) [105].

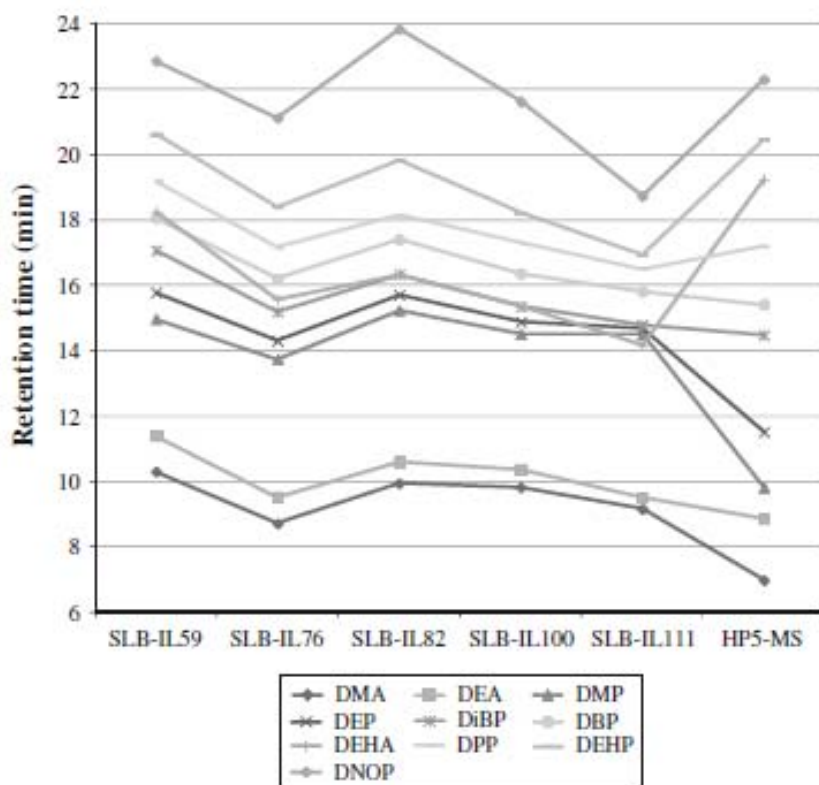
3.7.14 Plasticizéry a syntetické pižmo

V tomto případě byly separovány složky plasticizérů (adipáty a flatáty) a syntetického pižma (makrocyclická, nitrovaná a polycyclická pižma). Jedná se o potenciální kontaminanty životního prostředí. K separaci bylo použito pět iontových kapalin: SLB-IL59, SLB-IL76, SLB-IL82, SLB-IL100 a SLB-IL111. Tyto IL byly porovnány s běžně užívanou HP-5 SP [107].

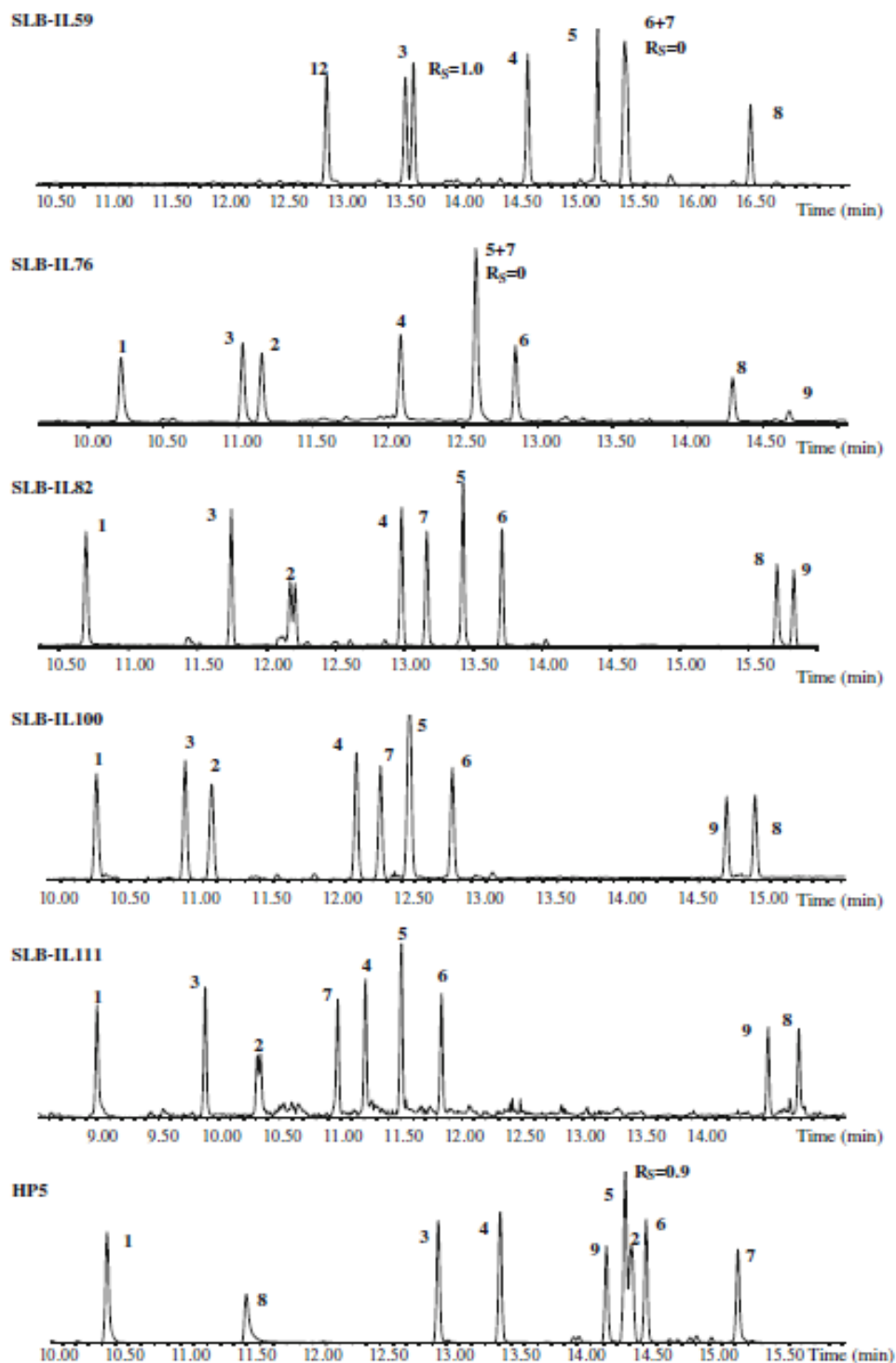
U plasticizérů došlo ke kompletní separaci na SLB-IL59, SLB-IL76 a SLB-IL111 za méně než 24 minut. Nevýhodou SLB-IL76 bylo znatelné zvýšení základní linie při vyšších teplotách. V případě SLB-IL111 byl pozorován vyšší šum, i

když pokyny od výrobce byly dodrženy. Na SLB-IL82 a SLB-IL100 docházelo ke koeluci di-iso-butyl ftalátu a diethylhexyl adipátu. Výhodou SLB-IL111 a SLB-IL76 byly krátké eluční časy. HP-5 jako jediná dokázala eluovat difenylester-1,2-benzendikarboxylové kyseliny (Obr. 34) [107].

U pižma docházelo na SLB-IL59, SLB-IL76 a HP-5 ke koelucím. SLB-IL82 a SLB-IL111 dokázaly separovat oba izomery galaxolidu (viz Obr. 35 pík číslo 2) [107].



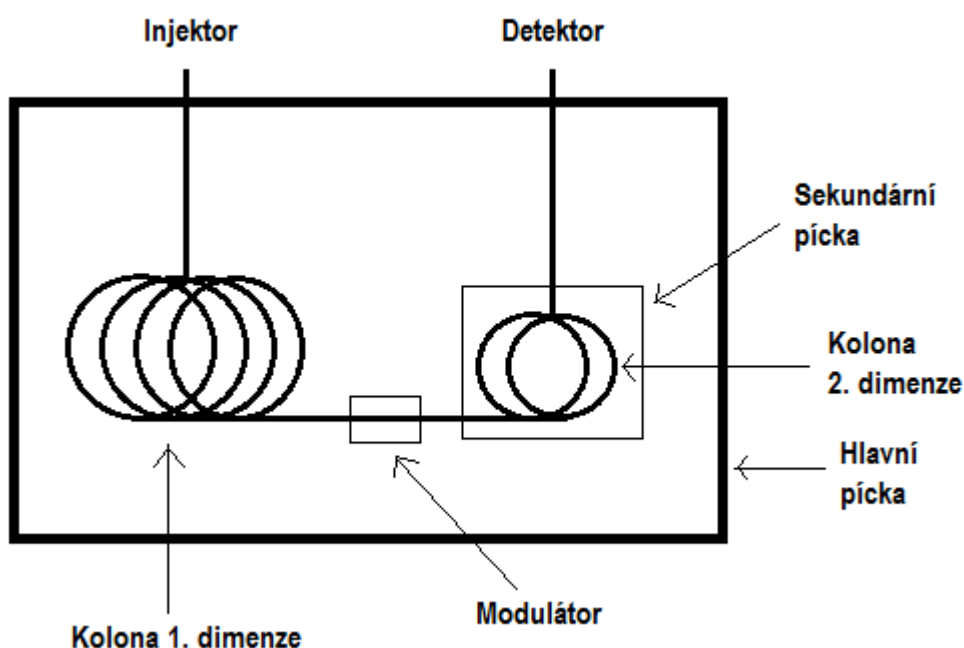
Obr. 34. Retenční časy plasticizérů na jednotlivých kolonách [107].



Obr. 35. Separace složek syntetického pížma s použitím iontových kapalin a HP-5 kolony:
 1-Cashmeran; 2-Galaxolid; 3-celestolid; 4-Phantolid; 5-Traseolid; 6-Tonalid; 7- Ambrettolid; 8-
 Diethylftalát; 9 Musk ambrette [107].

3.8 Komprehenzivní chromatografie

Komprehenzivní dvourozměrná plynová chromatografie (GCxGC) umožňuje separaci vzorku na dvou spárovaných kapilárních kolonách s odlišným separačním mechanismem. První kolona je zpravidla delší a nepolární. Separace zde probíhá na základě tenze par jednotlivých analytů. Druhá kolona je užší, kratší a většinou polární. Analyty jsou zde separovány dle polaritý. Obě kolony jsou propojeny tzv. modulátorem, který zachytí analyty v první dimenzi pomocí teplých a studených proudů plynů (dochází zde ke kryogennímu zaostření vzorků) a následně je pouští do dimenze druhé, aby mohli podstoupit rychlou separaci na druhé koloně (Obr. 36) [108,109].



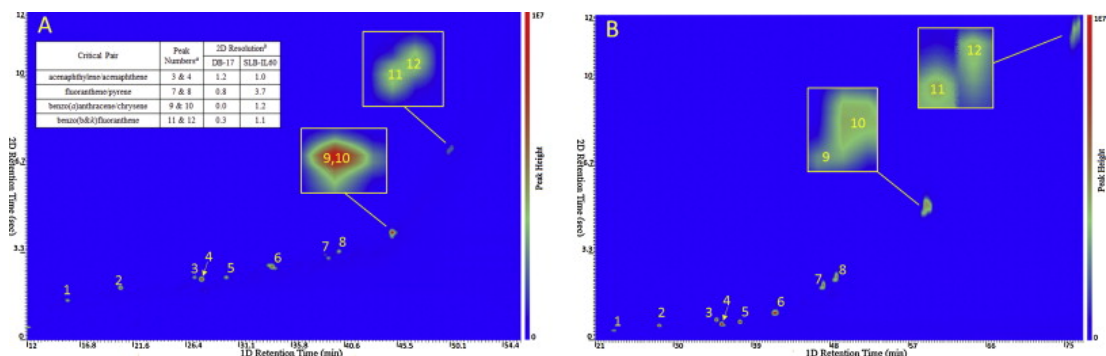
Obr. 36. Schéma GCxGC [108].

3.9 Srovnání komerčně dostupných iontových kapalin a běžně používaných stacionárních fází v GCxGC analýze

3.9.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Byly srovnány GCxGC kolony DB-5/DB-17 a DB-5/SLB-IL60 při separacích PAH. Zatímco PAH se třemi a méně kruhy jsou separovány podobně na obou kolonách, větší, více polarizovatelné PAH, jsou lépe separovatelné na SLB-IL60. U zvýrazněných analytů 9 a 10 benzo(a)antracen a chrysen, respektive 11 a 12 benzo(b)fluoranthén a

benzo(k)fluoranthen je u DB-17 ve druhé dimenzi viditelná koeluce, zatímco na iontové kapalině jsou píky zřetelně odděleny (Obr. 37). Dále SLB-IL60 má lepší separační chování pro několik homologních řad PAH včetně alkyl fenantrenů/antracenů a chrysenů. Obdobně je tomu i u PASH [85].

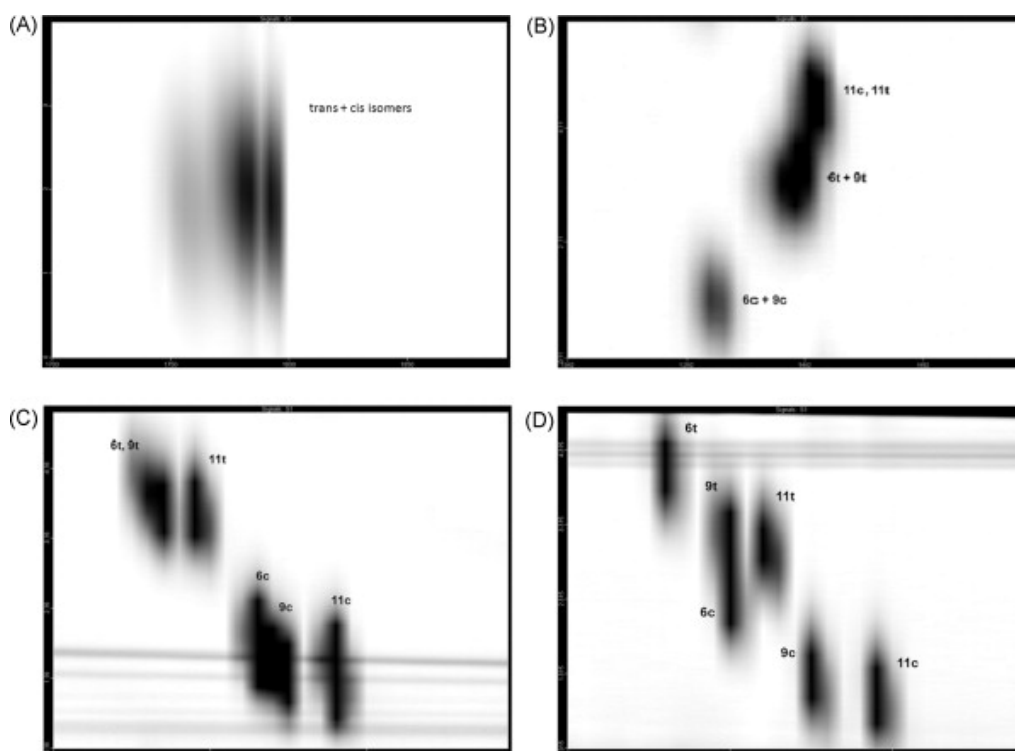


Obr. 37. GC × GC/MS analýza PAH standardů s použitím DB-5/DB-17 (A) a DB-5/SLB-IL60 (B) stacionárních fází [85].

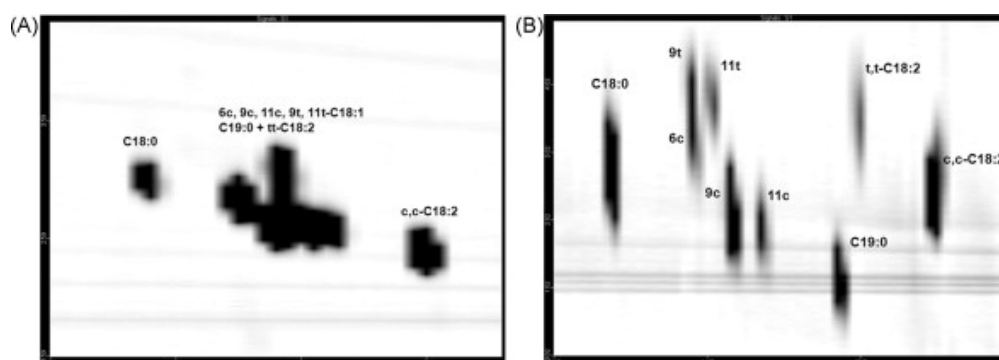
3.9.2 Izomery kyseliny oktadecenové

Bylo provedeno srovnání stacionárních fází při identifikaci a kvantifikaci izomerů oktadecenové kyseliny (C18:1). V první dimenzi byly použity nízko polární 100% dimethylpolysiloxanová SP (DP-Petro), polární 90% kyanopropyl polysilfenylsiloxanové SP (BPX 90) a iontová kapalina SLB-IL100. V druhé dimenzi byla použita středně polární 50% fenyl polysilfenylen-siloxanová SP (BPX-50). Tato SP se vyznačuje nízkou krvácivostí a je běžně užívaná k separaci FAMES. Nejlepší výsledky s nejméně koelucemi FAMES měla SLB-IL100 (Obr. 38). Stojí za povšimnutí, že ačkoliv je v jiných pracích zaměřených na separaci FAMES používána v první dimenzi kolona s nízkou polaritou, použití vysoce polární kolony v první dimenzi se zdá být v tomto případě prospěšné [110].

Na (Obr. 39) je zobrazena GCxGC separace devíti izomerů kyseliny oktadecenové. V první dimenzi byly použity nepolární 5% fenyl 95% dimethylarylen-siloxanová SP (Rxi-5) (A) a polární iontová kapalina SLB-IL100 (B). V druhé dimenzi byla zapojena opět BPX-50. Z níže uvedeného obrázku je patrné, že nejméně koelucí izomerů kyseliny oktadecenové bylo na SLB-IL100 [110]. Využití dalších komerčně dostupných kolon s iontovými kapalinami je uvedeno v (Tab. 4).



Obr. 38. GCxGC separace šesti izomerů kyseliny oktadecenové. V první dimenzi jsou použity DP-Pedro (A), Famewax (B), DPX 90 (C) a SLB-IL100 (D). V druhé dimenzi je zapojena BPX 50 [110].



Obr. 39. GCxGC separace devíti izomerů kyseliny oktadecenové. V první dimenzi jsou použity Rxi 5 (A) a SLB-IL100 (B). V druhé dimenzi je zapojena BPX 50 [110].

Tabulka 4. Využití komerčně dostupných kolon s iontovými kapalinami v GCxGC chromatografii.

Analyty	Prostředí	1.kolona	2.kolona	Zdroje
Dusík obsahující sloučeniny	Testovací směs, Ropné produkty	DB5-HT	SLB-IL59	[111]
Síru obsahující sloučeniny	Testovací směs, Ropné produkty	SLB-IL59	DB5-HT	[112]
Pesticidy	Voda	SLB-5ms	SLB-IL59	[113]
PCB	Standartní směs	DB-5	SLB-IL59	[114]
Alergeny	Parfém	SLB-5ms	SLB-IL59	[115]
C6-C11 aromatické uhlovodíky	Ropné produkty s nízkým bodem varu	SLB-IL100 SLB-IL111	HP-5MS	[116]
FAMES	Standartní směs	SLB-IL111	SLB-IL111	[117]

ZÁVĚR

Iontové kapaliny se dle mého názoru posunuly od nadějných k běžněji používaným SP v plynové chromatografii. Velkou roli zde hrají unikátní vlastnosti IL i schopnost IL doplňovat běžné SP v multidimenzionální chromatografii. Výhodná je i možnost si IL sestavit na míru dle požadavků, nebo si IL namíchat a získat tak optimální SP. Dalším kladem iontových kapalin je schopnost rozpouštět nebo vytvářet tekuté disperze sloučenin, jako jsou cyklodextriny a fullerény, a tím usnadnit enantioselektivní separace.

Stacionární fáze na bázi iontových kapalin v plynové chromatografii mají při separaci konkrétních analytů menší krvácivost kolony (např. methylestery mastných kyselin, benzothiazoly a benzotriazoly), lepší separační selektivitu (např. methylestery mastných kyselin, polychlorované dibenzo-p dioxiny a dibenzofurany, estery a ethery, nitrosaminy, alkylfosfáty a pižmo) s nižším počtem koelucí (např. polycyklické aromatické uhlovodíky, methylestery mastných kyselin, haloanisoly, chlorbenzeny) a symetričtější píky na chromatogramech (např. kofeinové metabolity, benzothiazoly, benzotriazoly). V konkrétních případech jsou schopny separovat analyty rychleji oproti konvenčním fázím (např. terpeny a plasticizéry).

V současné době jsou v GC nejvíce komerčně používány di a trikationické fosfoniové a dikationické imidazoliové iontové kapaliny s bis(trifluormethylsulfonyl)imidovým kationtem (NTf_2^-). Nadějně jsou extrémně polární trigonální trikationické iontové kapaliny, které by mohly být vhodné k separaci velmi polárních sloučenin. Tri(2-hexanamido)ethylamid bis(trifluormethylsulfonyl)imidát byl první IL s NTf_2^- anionty u které nedochází ke chvostování alkoholů nebo jiných vodíků vázajících analytů. Zavedením PEG spojovacího řetězce do dikationických IL dochází k nárůstu tepelné stability a selektivity. Tepelná stabilita IL se dá též navýšit jejich polymerací.

Z komerčních iontových kapalin vyráběných Sigmou-Aldrich je SLB-IL111 polárnější než běžné stacionární fáze, tudíž je vhodná k separaci velmi polárních analytů. Iontovým kapalinám též hraje do karet jejich „dual nature“ charakter, díky kterému jsou schopny separovat i méně polární a nepolární analyty. Další výhodou IL je jejich schopnost lépe separovat izomery lišící se polohou a geometrickým uspořádáním dvojných vazeb (např. FAMES, pižmo). Někdy může být výhodou iontové kapaliny oproti konvenční SP její vyšší teplotní rozmezí, ve kterém je použitelná (Např. SLB-IL59 x PEG při separaci terpenů).

Naopak u některých iontových kapalin (SLB-IL111) je nízké teplotní rozmezí jejich použitelnosti nevýhodou. Je tomu tak při separaci nízko těkavých analytů (např. některé PAH a PASH).

V multidimenzionální chromatografii jsou iontové kapaliny, ať už v první, druhé nebo dalších dimenzích při separaci schopny vhodně doplňovat běžné neiontové stacionární fáze.

Myslím si, že v zavádění nových tříd iontových kapalin jako stacionárních fází v plynové chromatografii bude do budoucna hrát hlavní roli jejich separační efektivita a též porostou požadavky na tepelnou stabilitu, zejména pro aplikaci v plynové chromatografii spojené s hmotnostní spektrometrií. Na další rozvoj iontových kapalin bude mít pravděpodobně vliv jejich komerční využití, které by dál mohlo podnítit akademický výzkum a otevřít tak dveře k jejich hlubšímu porozumění.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A ZDROJŮ

- [1] KARLÍČEK, R. et al.: *Analytická chemie pro farmaceuty*. 2. vyd., Praha: Karolinum, 2005, 281 s., ISBN 80-246-0348-9.
- [2] KLIMEŠ, J. et al.: *Kontrolně-analytické hodnocení léčiv lékopisnými metodami*, Hradec Králové: Nucleus HK, 2011, 268 s., ISBN 978-80-87009-29-1.
- [3] GROB, R.L., BARRY E.F.: *Modern practice of gas chromatography*. 4th ed., Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2004, 1045 s., ISBN 0471229830.
- [4] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s., ISBN 80-86369-07-2.
- [5] CHEMICAL INSTRUMENTATION. Přejato: [Online] [cit.1.6.2015] Dostupné z: <http://chemicalinstrumentation.weebly.com/gc.html>
- [6] RIDDLEOVÁ, K.: Izolační a separační metody. Plynová chromatografie (nástříky). VŠCHT Praha. Přejato: [Online] [cit.1.8.2015] Dostupné z: http://web.vscht.cz/~poustkaj/ISM_GC_NASTRIKY_1107.pdf
- [7] HANUSEK, J.: Iontové kapaliny-nový směr v „zelené“ chemii. *Chemické listy* 99, (2005) 263-267.
- [8] WELTON, T.: Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* 248, (2004) 2459-2477.
- [9] ZAPADLO, M.: *Využití iontových kapalin v plynové chromatografii*, Disertační práce, 2012, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Olomouc, 144 s.
- [10] WASSERSCHIED, P., WELTON T. at al.: *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003, ISBN: 3-527-30515-7.
- [11] KOEDDERMANN, T., WERTZ, C., HEINTZ, A., LUDWIG, R.: The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity. *Angewandte Chemie-International Edition* 45, (2006) 3697-3702.
- [12] YU, B., ZHOU, F., MU, Z.G., LIANG, Y.M., LIU, W.M.: Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces. *Tribology International* 39 (2006) 879-887.
- [13] JEYAPANDIAN, M., LAVINA, S., THAYUMANASUNDARAM, S., OHNO, H., NEGRO, E., DI NOTO, V.: New hybrid inorganic-organic polymer electrolytes

- based on $\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$, glycerol and EMIm-TFSI ionic liquid. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 341-353.
- [14] REITER,J., NADHERNA,M., OPEKAR,F.: Ionic liquid–polymer electrolyte for amperometric solid-state NO_2 sensor. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5650-5655.
- [15] ZAFER,C., OCAKOGLU,K., OZSOY,C., ICLI,S.: Dicationic bis-imidazolium molten salts for efficient dye sensitized solar cells: Synthesis and photovoltaic properties. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5709-5714.
- [16] YANG,Q., DIONYSIOU,D.D.: Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology and Chemistry* 165 (2004) 229-240.
- [17] EL SEOUD,O.A., GALGANO,P.D.: Surface active ionic liquids: Study of the micellar properties of 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides and comparison with structurally related surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 361 (2011) 186-194.
- [18] EL SEOUD,O.A., PIRES,P.A.R., ABDEL-MOGHNY,T., BASTOS,E.L.: Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids:1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 296-304.
- [19] MUZART,J.: Ionic Liquids as Solvents for Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. *Advanced Synthesis and Catalysis* 348 (2006) 275-295.
- [20] BUEHLER,G., FELDMANN,C.: Microwave-Assisted Synthesis of Luminescent $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ Nanocrystals in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006) 4864-4867.
- [21] WASSERSCHIED,P., BOSMANN,A., BOLM,C.: Synthesis and properties of ionic liquids derived from the ‘chiral pool’. *Chemical Communications* (2002) 200-201.
- [22] LADNAK,V., HOFMANN,N., BRAUSCH,N., WASSERSCHIED,P.: Continuous, Ionic Liquid-Catalysed Propylation of Toluene in a Liquid-Liquid Biphasic Reaction Mode using a Loop Reactor Concept. *Advanced Synthesis and Catalysis* 349 (2007) 719-726.
- [23] ZHAO,Z.K., LI,Z.S., WANG,G.R., QIAO,W.H., CHENG,L.B.: Friedel–Crafts alkylation of 2-methylnaphthalene in room temperature ionic liquids. *Applied Catalysis a General* 262 (2004) 69-73.

- [24] PATIL,M.L., RAO,C.V.L., TAKIZAWA,S., TAKENAKA,K., ONITSUKA,K., SASAI, H.: Synthesis of novel spiro imidazolium salts as chiral ionic liquids. *Tetrahedron* 63 (2007) 12702-12711.
- [25] SCHULZ,P.S., MULLER,N., BOSMANN,A., WASSERSCHIED,P.: Effective Chirality Transfer in Ionic Liquids through Ion-Pairing Effects. *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (2007) 1293-1295.
- [26] MARTINS,M.A.P., GUARDA,E.A., FRIZZO,C.P., SCAPIN,E., BECK,P., da COSTA,A.C., ZANATTA,N., BONACORSO,H.G.: Synthesis of 1,1,1-trichloro[fluoro]-3-alken-2-ones using ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis and Chemical* 266 (2007) 100-103.
- [27] DOHERTY,S., GOODRICH,P., HARDACRE,C., LUO,H.K., ROONEY,D.W., SEDDON,K.R., STYRING,P.: Marked enantioselectivity enhancements for Diels–Alder reactions in ionic liquids catalysed by platinum diphosphine complexes. *Green Chemie* 6 (2004) 63-67.
- [28] NOCKEMANN,P., BINNEMANS,K., DRIESEN,K.: Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications. *Chemical Physics Letters* 415 (2005) 131-136.
- [29] QUI,H.D., JIANG,S.X., XIA,L., ZHAO,L.: Novel imidazolium stationary phase for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1116 (2006) 46-50.
- [30] ARMSTRONG,D.W., HUANG,K., ZHANG,X.T.: Ionic cyclodextrins in ionic liquid matrices as chiral stationary phases for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 5261-5273.
- [31] ROTH,M., PLANETA,J.: Partition Coefficients of Low-Volatility Solutes in the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate-Supercritical CO₂ System from Chromatographic Retention Measurements. *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 11244-11249.
- [32] YUAN,L.M., ZHAO,L., AI,P., DUAN,A.H.: Single-walled carbon nanotubes for improved enantioseparations on a chiral ionic liquid stationary phase in GC. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 (2011) 143-147.
- [33] ZHAO,D.B., LIAO,Y.C., ZHANG,Z.D.: Toxicity of Ionic Liquids. *Clean-Soil Air Water* 35 (2007) 42-48.

- [34] GANSKE,F., BORNSCHEUER,U.T.: Growth of Escherichia coli, Pichia pastoris and Bacillus cereus in the presence of the ionic liquids [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] and organic solvents. *Biotechnology Letters* 28 (2006) 465-469.
- [35] POOLE,C.F., POOLE,S.K.: Ionic liquid stationary phases for gas chromatography. *Journal of Separation Science* 34 (2011) 888-900.
- [36] BARBER,D.W., PHILLIPS,C.S.G., TUSA,G.F., VERDIN,A.: The Chromatography of Gases and Vapours. Part VI* Use of the Stearates of Bivalent Manganese, Cobalt, Nickel, Copper, and Zinc as Column Liquids in Gas Chromatography. *Journal of the Chemical Society* (1959) 18-24.
- [37] GORDON,J.E., SELWYN,J.E., TORNE,R.L.: Molten Quaternary Ammonium Salts as Stationary Liquid Phases for Gas-Liquid Partition Chromatography. *Journal of Organic Chemistry* 31 (1966) 1925-1930.
- [38] YAO,C., ANDERSON,J.L.: Retention characteristics of organic compounds on molten salt and ionic liquid-based gas chromatography stationary phases. *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 1658-1712.
- [39] PACHOLEC,F., BUTLER,H.T., POOLE,C.F.: Molten Organic Salt Phase for Gas-Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry* 54 (1982) 1938-1941.
- [40] PACHOLEC,F., POOLE,C.F.: Stationary Phase Properties of the Organic Molten Salt Ethylpyridinium Bromide in Gas Chromatography. *Chromatographia* 17 (1983) 370-374.
- [41] POOLE,C.F.: Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A* 1037 (2004) 49-82.
- [42] ZHU,J., BAI,L.: Thermodynamical properties of phase change materials based on ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 58-62.
- [43] KATRITSKY,A.R., LOMAKA,A., PELRUKHIN,R., JAIN,R., KARELSON,M., VISSER,A.E., ROGERS,R.D.: Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 42 (2002) 225-231.

- [44] VÁZQUEZ,G., ALVAREZ,E., NAVAZA,J.M.: Surface Tension of Alcohol+ Water from 20 to 50 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data* 40 (1995) 611-614.
- [45] FRIERE,M.G., CARVALHO P.J., FERNANDES A.M., MARRUCHO,I.M., QUEIMADA,A.J., COUTINHO,J.A.P.: Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect. *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 621-630.
- [46] KILARU,P., BAKER,G.A., SCOVAZZO,P.: Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52 (2007) 2306-2314.
- [47] ANDERSON,J.L., DING,R.F., ELLERN,A., ARMSTRONG,D.W.: Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 593-604.
- [48] AWAD,W.H., GILMAN,J.W., NYDEN,M., HARRIS,R.H., SUTTO,T.E., CALLAHAN,J., TRULOVE,P.C., DeLONG,H.C., FOX,D.M.: Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Termochimica Acta* 409 (2004) 3-11.
- [49] HUANG,K., HAN,X., ZHANG,X., ARMSTRONG,D.W.: PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 389 (2007) 2265-2275.
- [50] ANDERSON,J.L., ARMSTRONG,D.W.: High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* 75 (2003) 4851-4858.
- [51] ANDERSON,J.L., ARMSTRONG,D.W.: Immobilized Ionic Liquids as High-Selectivity/ High-Temperature/High-Stability Gas Chromatography Stationary Phases. *Analytical Chemistry* 77 (2005) 6453-6462.
- [52] POOLE,C.F., POOLE,S.K.: Foundations of retention in partition chromatography. *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 1530-1550.
- [53] REVELLI,A.L., MUTELET,F., JAUBERT,J.N.: Partition coefficients of organic compounds in new imidazolium based ionic liquids using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 4775-4786.

- [54] MUTELET,F.,JAUBERT,J.N., ROGALSKI,M., HARMAND,J., SINDT,M., MICLOSZYNSKI,J.L.: Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-(Meth)acryloyloxyalkyl-3- methylimidazolium Bromide Using Inverse Gas Chromatography. *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 3773-3785.
- [55] ARMSTRONG,D.W., HE,L.F., LIU,Y.S.: Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* 71 (1999) 3873-3876.
- [56] POOLE,C.F., LENCA,N.: Gas chromatography on wall-coated open-tubular columns with ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A* 1357 (2014) 87-109.
- [57] SIGMA-ALDRICH. Tetrahexylammonium benzoate solution. Přejato: [Online] [cit.24.7.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/87304?lang=en®ion=CZ>
- [58] SIGMA-ALDRICH. Tetrabutylammonium chloride. Přejato: [Online] [cit.24.7.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/86870?lang=en®ion=CZ>
- [59] FURTON,K.G., POOLE,C.F.: Solute-Solvent Interactions in Liquid Alkylammonium 4-Toluenesulfonate Salts Studied by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* 59 (1987) 1170-1176.
- [60] KOLLIE,T.O., POOLE C.F.: Influence of Fluorine Substitution on the Solvation Properties of Tetraalkylammonium Alkanesulfonate Phases in Gas Chromatography. *Chromatographia* 33 (1992) 551-559.
- [61] SIGMA-ALDRICH. 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. Přejato: [Online] [cit.1.6.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/70956?lang=en®ion=CZ>
- [62] SIGMA-ALDRICH. 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride. Přejato: [Online] [cit.1.6.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/94128?lang=en®ion=CZ>

- [63] ANDERSON,J.L., DING,J., WELTON,T., ARMSTRONG, D.W.: Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 14247-14254.
- [64] BREITBACH,Z.S., ARMSTRONG,D.W.: Characterization of phosphonium ionic liquids through a linear solvation energy relationship and their use as GLC stationary phases. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390 (2008) 1605-1617.
- [65] QI,M.L., ARMSTRONG,D.W.: Dicationic ionic liquid stationary phase for GC-MS analysis of volatile compounds in herbal plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388 (2007) 889-899.
- [66] PAYAGALA,T., ZHENG,Y., WENIGSEKARA,E., HUANG,K., BREITBACH,Z.S., SHERMA,P.S., SIDISKY,L.M., ARMSTRONG,D.W.: Trigonal Tricationic Ionic Liquids: A Generation of Gas Chromatographic Stationary Phases. *Analytical Chemistry* 81 (2009) 160-173.
- [67] GONZALES-ALVAREZ,J., BLANCO-GOMIS,D., ARIAS-ABRODO,P., DIAZ-LLORENTS,D., RIAS-LOMBARDIA,N., BUSTO,E., GOTOR-FERNANDEZ,V., GUTIERREZ-ALVAREZ,M.D.: Characterization of hexacationic imidazolium ionic liquids as effective and highly stable gas chromatography stationary phases. *Journal of Separation Science* 35 (2012) 273-279.
- [68] MUTELET,F., JAUBERT,J.N., ROGALSKI,M., BOUKHERISSA,M., DICKO,A.: Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids: Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-Propyl Boronic Acid-3-Alkylimidazolium Bromide and 1-Propenyl-3-alkylimidazolium Bromide Using Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 1274-1279.
- [69] POMAVILLE,R.M., POOLE,C.F.: Solute-Solvent Interactions in Liquid Tetrabutylammonium Sulfonate Salts Studied by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* 60 (1988) 1103-1008.
- [70] HSIEH,Y.N., HORNG,R.S., HO,W.Y., HUANG,P.C., HSU,C.Y., WHANG,T.J., KUEI,C.H.: Characterizations for Vinylimidazolium Based Ionic Liquid Polymer Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography. *Chromatographia* 67 (2008) 413-420.

- [71] HSIEH,Y.N., HO,W.Y., HORNG,R.S., HUANG,P.C., HSU,C.Y., HUANG,H.H., KUEI,C.H.: Study of Anion Effects on Separation Phenomenon for the Vinyloctylimidazolium Based Ionic Liquid Polymer Stationary Phases in GC. *Chromatographia* 66 (2007) 607-611.
- [72] BERTHOD,A., HE,L., ARMSTRONG,D.W.: Ionic Liquids as Stationary Phase Solvents for Methylated Cyclodextrins in Gas Chromatography. *Chromatographia* 53 (2001) 63-68.
- [73] DING,J., WELTON,T., ARMSTRONG,D.W.: Chiral Ionic Liquids as Stationary Phases in Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* 76 (2004) 6819-6822.
- [74] BALTAZAR,Q.Q., LEININGER,S.K., ANDERSON,J.L.: Binary ionic liquid mixtures as gas chromatography stationary phases for improving the separation selectivity of alcohols and aromatic compounds. *Journal of Chromatography A* 1182 (2008) 119-127.
- [75] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL59. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=104140952>
- [76] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL60. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=111547640>
- [77] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL61. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=15897126>
- [78] SIGMA-ALDRICH. GC Column Selection Guide. Achieve Optimal Method Performance. Přejato: [Online] [cit.12.9.2015] Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General_Information/t407133.pdf
- [79] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL76. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=104140951>
- [80] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL82. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=104140950>

- [81] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL100. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=104140949>
- [82] SIGMA-ALDRICH. SLB-IL111. Přejato: [Online] [cit.4.8.2015] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=104140948>
- [83] SIGMA-ALDRICH. GC Analysis of QA Test Mix on SLB[®]-IL59 using Air as Carrier Gas, Comparison to a Polyethylene Glycol (PEG) Column. Přejato: [Online] [cit.21.6.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/g006245?lang=en®ion=CZ>
- [84] SIDISKY,L.M., BANEY,G.A., DESORCIE,J.L., SHOLLENBERGER,D., STENERSON,K.K., SERRANO,G.:_Advances in Ionic Liquid Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography. Sigma-Aldrich (2012) Přejato: [Online] [cit.11.6.2015] Dostupné z: <http://l11.workcast.net/10311/0279275158671341/Documents/Leonard%20M.%20Sidisky%27s%20presentation%20slides.pdf>
- [85] ANTLE,P., ZEIGLER,CH., ROBBAT,A. Jr.: Retention behavior of alkylated polycyclic aromatic sulfurheterocycles on immobilized ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A* 1361 (2014) 255-264.
- [86] SIGMA-ALDRICH. Fatty Acid/FAME Application Guide.Analysis of Food for Nutritional Needs. Přejato: [Online] [cit.10.10.2015] Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General_Information/t408126.pdf
- [87] DETTMER,K.: Assessment of ionic liquid stationary phases for the GC analysis of fatty acid methyl esters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406(20) (2014) 4931-4939.
- [88] SIGMA-ALDRICH. GC Analysis of a 38-Component Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Mix on SLB[®]-IL60, Comparison to a Polyethylene Glycol (PEG) Column. Přejato: [Online] [cit.21.6.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/g005763?lang=en®ion=CZ>

- [89] RAGONESE,C., TRANCHIDA,P.Q., SCIARRONE,D., MONDELLO,L.: Conventional and fast gas chromatography analysis of biodiesel blends using an ionic liquid stationary phase. *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 8992-8997.
- [90] STENERSON,K.K.: Supelco SLB-IL100 Ionic Liquid Capillary GC Column. SIGMA-ALDRICH. Přejato: [Online] [cit.21.6.2015] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/reporter-us/supelco-slb-il100.html>
- [91] RAGONESE,C., TRANCHIDO,P.Q., DUGO,P., DUGO,G., SIDISKY,L.M., ROBILLARD,M.V., MONDELLO,L.: Evaluation of Use of a Dicationic Liquid Stationary Phase in the Fast and Conventional Gas Chromatographic Analysis of Health-Hazardous C18 Cis/Trans Fatty Acids. *Analytical Chemistry* 81(2009) 5561-5568.
- [92] ANDO,Y., SASAKI,T.: GC Separation of cis-Eicosenoic Acid Positional Isomers on an Ionic Liquid SLB-IL100 Stationary Phase. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88 (2011) 743-748.
- [93] SHIMIZU,K., ANDO,Y.: Gas Chromatographic Separation of Docosenoic Acid Positional Isomers on an SLB-IL 100 Ionic Liquid Column. *Journal of Oleo Science* 61(8) (2012) 421-426.
- [94] DELMONTE,P., KIA,A.F., KRAMER,J.K.G., MOSSOBA,M.M., SIDISKY,L., RADER,J.I.: Separation characteristics of fatty acid methyl esters using SLB-IL111, a new ionic liquid coated capillary gas chromatographic column. *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 545-554.
- [95] DELMONTE,P., KIA,A.F., KRAMER,J.K.G., MOSSOBA,M.M., SIDISKY,L., TYBURCZY,C., RADER,J.I.: Evaluation of highly polar ionic liquid gas chromatographic column for the determination of the fatty acids in milk fat. *Journal of Chromatography A* 1233 (2012) 137-146.
- [96] GU,Q., DAVID,F., LYNEN,F., VANORMELINGEN,P., VYVERMAN,W., RUMPEL,K., XU,G., SANDRA,P.: Evaluation of ionic liquid stationary phases for one dimensional gas chromatography–mass spectrometry and comprehensive two dimensional gas chromatographic analyses of fatty acids in marine biota. *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 3056-3063.

- [97] SIGMA-ALDRICH. GC Analysis of a 12-Component Esters and Ethers Mix on SLB[®]-IL60, Comparison to a Polyethylene Glycol (PEG) Column. Přejato: [Online] [cit.21.6.2015] Dostupné z:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/g006230?lang=en®ion=CZ>
- [98] DE BOER,J., BLOK,D., BALLESTEROS-GÓMEZ,A.: Assessment of ionic liquid stationary phases for the determination of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers. *Journal of Chromatography A* 1348 (2014) 158-163.
- [99] REYES-CONTRERAS,C., DOMINGUEZ,C., BAYONA,J.M.: Determination of nitrosamines and caffeine metabolites in wastewaters using gas chromatography mass spectrometry and ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A* 1261 (2012) 164-170.
- [100] PINTO,C.G., ANTON,A.P., PAVON,J.L.P., CORDERO,B.M: Coupling of microextraction by packed sorbents with gas chromatography with ionic liquid stationary phases for the determination of haloanisoles in wines. *Journal of Chromatography A* 1260 (2012) 200-205.
- [101] DOMINGUEZ,C., REYES-CONTRERAS,C., BAYONA,J.M.: Determination of benzothiazoles and benzotriazoles by using ionic liquid stationary phases in gas chromatography mass spektrometry. Application to their characterization in wastewaters. *Journal of Chromatography A* 1230 (2012) 117-122.
- [102] WEBER,B.M., HARYNUK,J.J.: Gas chromatographic retention of alkyl phosphates on ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A* 1271 (2013) 170-175.
- [103] DO,L., LILJELIND,P., ZHANG,J., HAGLUND,P.: Comprehensive profiling of 136 tetra- to octa-polychlorinateddibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using ionic liquid columnsand column combinations. *Journal of Chromatography A* 1311 (2013) 157-169.
- [104] GONZALEZ-PAREDES,R.M., GARCIA-PINTO,C., PEREZ-PAVON,J.L., MORENO- CORDERO,B.: Ionic liquids as stationary phases in gas chromatography: Determination of chlorobenzenes in soils. *Journal of Separation Science* 37 (2014) 1448-1455.

- [105] RAGONESE,C., SCLARRONE,D., TRANCHIDA,P.Q., DUGO,P., DUGO,G., MONDELLO,L.: Evaluation of a Medium-Polarity Ionic Liquid Stationary Phase in the Analysis of Flavor and Fragrance Compounds. *Analytical Chemistry* 83 (2011) 7947-7954.
- [106] CAGLIERO,C., BICCHI,C., CORDERA,C., LIBERTO,E., SGORBINI,B., RUBIOLO,P.: Room temperature ionic liquids: New GC stationary phases with a novel selectivity for flavor and fragrance analyses. *Journal of Chromatography A* 1268 (2012) 130-138.
- [107] SANCHEZ-PRADO,L., LAMAS,J.P., GARCIA-JARES,C., LLOMPART,M.: Expanding the Applications of the Ionic Liquids as GC Stationary Phases: Plasticizers and Synthetic Musks Fragrances. *Chromatographia* 75 (2012) 1039-1047.
- [108] ŠŤASTNÁ,V.: *Buněčná metabolomika pro predikci a léčbu rakovinných onemocnění*, Bakalářská práce, 2011, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Olomouc, 40 s.
- [109] ČAJKA,T., SCHŮREK,J., RIDDELLOVÁ,K.: Izolační a separační metody: Plynová chromatografie (GCxGC), VŠCHT Praha, Přejato: [Online] [cit.10.6.2015] Dostupné z: http://web.vscht.cz/~poustkaj/ISM_GCxGC_web_1107.pdf
- [110] VILLEGAS,C., ZHAO,Y., CURTIS,J.M.: Two methods for the separation of monounsaturated octadecenoic acid isomers. *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 775-784.
- [111] DUTRIEZ,T., BORRAS,J., COURTIADÉ,M., THIÉBAUT,D., DULOT,H., BERTONCINI,F., HENNION,M.C.: Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 3190-3199.
- [112] MAHÉ,L., DUTRIEZ,T., COURTIADÉ,M., THIÉBAUT,D., DULOT,H., BERTONCINI,F.: Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts. *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 534-544.

- [113] PURCARO,G., TRANCHIDA,P.Q., CONTE,L., OBIEDZINSKA,A., DUGO,P., DUGO,G., MONDELLO,L.: Performance evaluation of a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer in the comprehensive two-dimensional gas chromatography analysis of pesticides in water. *Journal of Separation Science* 34 (2011) 2411-2417.
- [114] ZAPADLO,M., KRUPČÍK,J., MÁJEK,P., ARMSTRONG,D.W., SANDRA,P.: Use of a polar ionic liquid as second column for the comprehensive two-dimensional GC separation of PCBs. *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 5859-5867.
- [115] PURCARO,G., TRANCHIDA,P.Q., RAGONESE,C., CONTE,L., DUGO,P., DUGO,D., MONDELLO,L.: Evaluation of a Rapid-Scanning Quadrupole Mass Spectrometer in an Apolar \times Ionic-Liquid Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography System. *Analytical Chemistry* 82 (2010) 8583-8590.
- [116] KRUPČÍK,J., GOROVENKO,R., ŠPÁNIK,I., BOČKOVÁ,I., SANDRA,P., ARMSTRONG,D.W.: On the use of ionic liquid capillary columns for analysis of aromatic hydrocarbons in low-boiling petrochemical products by one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1301 (2013) 225-236.
- [117] NOLVACHAI,Y., KULSING,CH., MARRIOTT,P.J.: Thermally Sensitive Behavior Explanation for Unusual Orthogonality Observed in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Comprising a Single Ionic Liquid Stationary Phase. *Analytical Chemistry* 87 (2015) 538-544.